

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/066421 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/38, 10/30, 4/52, C22C 19/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000352

(22) 国際出願日: 2004年1月19日 (19.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-011005 2003年1月20日 (20.01.2003) JP
特願2004-009491 2004年1月16日 (16.01.2004) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ユアサコーポレーション (YUASA CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5691115 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番
21号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡部 一弥 (OK-
ABE, Kazuya) [JP/JP]; 〒5691115 大阪府高槻市古曽
部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサコーポレー
ション内 Osaka (JP). 森啓晃 (MORI, Hiroaki) [JP/JP];
〒5691115 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
株式会社 ユアサコーポレーション内 Osaka (JP). 古川健吾 (FURUKAWA, Kengo) [JP/JP]; 〒5691115 大阪府
高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ
コーポレーション内 Osaka (JP). 綿田 正治 (WATADA,
Masaharu) [JP/JP]; 〒5691115 大阪府高槻市古曽部町
二丁目3番21号 株式会社 ユアサコーポレーション
内 Osaka (JP). 温田敏之 (NUKUDA, Toshiyuki) [JP/JP];
〒5691115 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
株式会社 ユアサコーポレーション内 Osaka (JP).(74) 代理人: 松本 悟 (MATSUMOTO, Satoru); 〒1030027
東京都中央区日本橋3丁目2番11号 北八重洲ビ
ル3階 東京知財事務所 Tokyo (JP).(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

[続葉有])

(54) Title: CLOSED NICKEL-HYDROGEN STORAGE BATTERY AND ITS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 密閉型ニッケル水素蓄電池とその製造法

(57) Abstract: In a closed nickel-hydrogen storage battery, the movement of charge to the surface of the hydrogen storage alloy serving as the negative electrode is slow. Therefore, there has been a problem that the high-rate discharge characteristic is inferior to that of a nickel cadmium storage battery. Further there has been a problem that if an alloy having an excellent life characteristic is used, it takes a long time to activate the initial battery characteristic. By solving the above problems, a closed nickel-hydrogen storage battery (1) excellent in high-rate discharge characteristic and in charging/discharging cycle characteristic is realized. The closed nickel-hydrogen storage battery (1) is characterized in that a nickel-rich layer (11) having a thickness of 50 to 400 nm is formed on each particle of a hydrogen storage alloy powder, the nickel-rich layer (11) is also formed on the surface of a crack (12) continuous with the surface of the alloy particle, the mass saturated magnetization of the alloy powder is preferably 2.5 to 9 emu/g, and the content of magnetic nickel is 0.5 to 1.9 mmol per gram of the hydrogen storage alloy powder. Such a hydrogen storage alloy is subjected to a hydrogen storing step, an alkali treatment step, a product removing step, a hydrogen releasing step, and air partial oxidation step, and thus an alloy powder is produced. Using this alloy powder, a battery having the characteristics mentioned above is manufactured. The invention can be effectively applied to a corrosion-resistant hydrogen storage alloy containing Er, Y, and Yb.

(57) 要約: 密閉型ニッケル水素蓄電池は負極である水素吸蔵合金の表面への電荷移動が遅いため、ニッケルカドミウム蓄電池より高率放電特性が劣るという問題があった。また寿命特性の優れた合金を使用すると、初期の電池特性の活性化に時間がかかるという問題点があった。本発明は、上記問題点を解決し、高率放電特性及び充放電サイクル特性に優れた密閉型ニッケル水素蓄電池(1)を提供するものであり、その解決手段として、水素吸蔵合金粉末の表面にニッケルリッチ層(11)を50nm~400nmの厚さで配し、かつ、該合金粉末の表面に連通する亀裂(12)の表面にニッケルリッチ層(11)を配すること、さらに好ましくは、該合金粉末の質量飽和磁化を2.5~9emu/gとし、有磁性ニッケル含有量を水素吸蔵合金粉末1g当たり0.5~1.9ミリモル(mmol)とすることを特徴とする。水素吸蔵合金粉末に水素吸蔵工程、アルカリ処理工程、生成物除去工程、水素脱離工程、空気による部分酸化工程を施して得た合金粉末を使用して、上記特性の電池が得られる。Er、Y、Ybを含む耐食性の水素吸蔵合金に適用して有効である。



MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

密閉型ニッケル水素蓄電池とその製造法

技術分野

本発明は、ニッケル水素蓄電池とその製造方法に関し、さらに詳しくはその負極の高率放電特性の向上に関する。

背景技術

近年、電気自動車、電動工具を始めとする大電流放電が必要な電動機器が急速に増加する傾向にある。これらの機器の電源として、密閉型ニッケル水素蓄電池はニッケルカドミウム蓄電池や鉛蓄電池等よりも単位体積および単位質量当たりのエネルギーが高い上、環境にクリーンな電源として最近特に注目されている。また、ニッケル水素蓄電池は、過充電時に正極で発生する酸素を水素吸蔵合金を含有する負極で吸収する事が可能であるため、充電制御方式がリチウムイオン電池に比べて単純でよく、充電回路も簡単になる利点を有している。

しかしながら、水素吸蔵合金は合金表面での電荷移動が遅いため、ニッケルカドミウム電池に比較して高率放電特性が劣るという欠点を有していた。また、水素を吸蔵脱離する希土類元素と、ニッケルと他の遷移金属元素とを主成分として構成された水素吸蔵合金は、そのまま電極に用いた場合、十分な放電特性を発揮するまでの初期の活性化に時間がかかり、数十回から場合によっては数百回の活性化のための充放電が必要となっている。

これらの問題点のうち、水素吸蔵合金の活性化の遅い点を解決するため、その表面処理法について多くの提案がなされている。特許文献1（特開平7-73878号公報、ページ3、段落[0011]）には、pH値が0.5～3.5の酸性水溶液により表面処理を行う方法が開示されている。この方法を用いると、酸処理により、水素吸蔵合金の活性度が向上するが、その効果は大きくない。これは、酸によって希土類元素を溶出させ、表面に前記水素吸蔵合金の母層成分中よりもNiの含有比率が大きい層（以下Niリッチ層と記載する）を生成させることができるが、Niそのものも酸により溶解するため、生成されたNiが溶出し、Niリッチ層を厚く保っておくことが出来ないからである。

特許文献2（特開2002-256301号公報、ページ3、[段落0009]）には、90℃以上で、水酸化ナトリウムを30～80重量%含む水溶液に浸漬する方法が開示されている。このようなアルカリ水溶液による処理方法を用いると、水素吸蔵合金の活性度が向上するが、粒径の大きい合金を用いた場合、この処理を施しても、その効果は大きくない。これは、粒径の大きい合金を用いた場合、その比表面積が小さいため、合金に占めるNiリッチ層を確保するには、粒径の小さいものより、より多くの厚さを必要とする。ところが、アルカリ処理においてNiリッチ層が一定以上形成されるとNiリッチ層の形成速度が低下する為、反応場として働くNiリッチ層を充分形成することが出来ないことになる。また、アルカリによって希土類の水酸化物などが生成し、合金表面を覆ってしまい、導電性を低下させ、高率放電を低下させる。

特許文献3（特開平9-7591号公報、ページ3、段落[0017~0018]）や特許文献4（特開平9-171821号公報、ページ2、段落[0007]）には、Niを主成分とする層の厚さが50~200nmであって、アルカリ溶液に浸漬した後、希薄な酸溶液に浸漬する製造方法や、アルカリ性水溶液処理後、水素吸蔵合金粉末を酸性水溶液で処理する方法が開示されている。このようなアルカリ水溶液による処理の後、酸処理を施す方法を用いると、前記アルカリ処理時の希土類水酸化物は除去されるものの、アルカリ処理のみを行った場合と同様に粒径の大きい合金を用いた場合、その効果は大きくない。また、特許文献5には水素吸蔵合金粒子の表面および亀裂の内部に、例えば無電解メッキによりニッケル被覆層を設けることが提案されている。本発明に係るニッケルリッチ層が水素吸蔵合金を構成するニッケル以外の元素、例えば希土類元素やコバルト等の遷移金属元素を含有するのに対して、特許文献5に記載のニッケル被覆層は、純ニッケルあるいは少量のPを含むものであり、組成が前記ニッケルリッチ層とは異なる。また、特許文献5（特開2002-309327号公報、ページ3、段落[0011~0013]）に記載のニッケル被覆層は、水素吸蔵合金のアルカリ電解液中への溶出を防ぐ効果を奏するものであり、本発明に係るニッケルリッチ層のように、ニッケル水素蓄電池の高率放電性能向上に寄与するものではない。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであって、第1の目的は、高率放電性能及び充放電サイクル性能に優れた密閉型ニッケル水素蓄電池を提供することであり、第2の目的は、そのような密閉型蓄電池を容易、かつ安価に製造する方法を提供することである。第3の目的は、高率充放電特性に優れた水素吸蔵合金粉末であって、空気に触れても発火の虞がなく不活性化することを抑制された水素吸蔵合金粉末を提供することである。

課題を解決するための手段

上記の課題を達成するために、本発明者らは鋭意検討の結果、水素吸蔵合金の表層と内部にNiリッチ層を特定の厚みで配置し、質量飽和磁化の値を特定のものとすることにより、驚くべきことに、優れた高率放電特性とサイクル寿命特性を備える電池が得られることを見出し、本発明に至った。ここに、質量飽和磁化は試料である水素吸蔵合金の粉末0.3グラムを精秤し、サンプルホルダーに充填して（株）理研電子製、振動試料型磁力計（モデルBHV-30）を用いて5kエルステッドの磁場をかけて測定した値とする。

本発明に係る水素吸蔵合金の処理方法においては、後記のように、合金に水素を吸蔵させて合金に合金表面に連通する亀裂を発生させた後に、好ましくは高温のNaOH水溶液に合金を浸漬処理する。該処理を行うことによって、合金の表面に厚さが50~400nmのNiリッチ層を形成させることができ、さらに前記亀裂を生じさせたことによって新たに生成した合金表面（以下亀裂の表面と記述する）にNiリッチ層を形成させることができる。水素吸蔵合金を前記処理方法による処理をせずに電池に組み込み充放電を行った

場合にも水素吸蔵合金に亀裂が発生する。しかし、処理をしてない合金の場合は前記処理を施した合金のように大きい厚さを有するNiリッチ層が形成されない。さらに、本発明のように高率放電性能向上において顕著な効果を奏しない。

また、本発明に係る水素吸蔵合金の処理方法においては、後期のように水素吸蔵合金を特定の処理液を用いて処理し、特定の方法によって水素離脱させることが好ましい。このことによって、簡便にかつ安価にNiリッチ層を形成させることができる。具体的には、特定の処理液を用いて処理することにより、短時間でNiリッチ層を形成させることができ、処理工程において生成した希土類の水酸化物を容易に取り除くことができる。また、水素離脱に際して高価な過酸化水素の使用料を大幅に低減させることができる。さらに、処理の最終工程において水素吸蔵合金を特定温度にて部分酸化させる。このことによって、処理後の水素吸蔵合金粉末が空気に触れても発火する虞をなくすことができ、かつ、水素吸蔵合金が不活性化するのを抑制することができる。

上記の課題を達成するための本発明の手段は以下の通りである。ただし、作用機構については尚推定を含む部分があり、その作用機構の正否は、本発明を制限するものではない。

(1) 本発明は、ニッケル酸化物を活物質とする正極と、水素を吸蔵脱離する希土類元素とニッケルと遷移金属元素を主成分として構成された水素吸蔵合金粉末からなる負極と、アルカリ金属水溶液を主成分とする電解液とで構成されるニッケル水素蓄電池において、前記水素吸蔵合金粉末の表面に厚さが50nm以上400nm以下のNiリッチ層を配し、さらに、水素吸蔵合金粉末の表面に連通した亀裂の表面にNiリッチ層を配したことを特徴とする密閉型ニッケル水素蓄電池である。

(2) 前記水素吸蔵合金粉末として、好ましくは質量飽和磁化が2.5~9emu/gである水素吸蔵合金を適用した前記(1)の密閉型ニッケル水素蓄電池である。

(3) 前記水素吸蔵合金粉末が、水素吸蔵合金粉末1g当たり0.5~1.9ミリモル(mmol)の有磁性ニッケルを含有することを特徴とする前記(1)または(2)の密閉型ニッケル水素蓄電池である。

(4) 前記水素吸蔵合金の亀裂が、合金への水素吸蔵によって発生させたものであり、亀裂を発生させた水素吸蔵合金粉末をアルカリ性水溶液で処理することによって、前記ニッケルリッチ層を形成させたものであることを特徴とする前記(1)ないし(3)のいずれかの密閉型ニッケル水素蓄電池である。

(5) 前記水素吸蔵合金がエルビウム、イットリウム、イッテルビウムよりなる群から選ばれる1種または2種以上の金属を含有することを特徴とする前記(1)ないし(4)のいずれかの密閉型ニッケル水素蓄電池である。

(6) 前記希土類元素とニッケルと遷移金属元素を主成分として構成された水素吸蔵合金粉末に水素を吸蔵せしめ亀裂を発生させる第1工程と、アルカリ性水溶液にて合金表面と合金内部の微細な亀裂部分を処理する第2工程と、該処理によって発生した希土類を主成分とするイオンと水酸化物を除去する第3工程と、合金中の水素を脱離する第4工程と、合金を空気によって部分酸化させる第5工程とを有することを特徴とする前記(1)ないし(5)のいずれかの密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法である。

(7) 前記亀裂を発生させる方法として、水素を前記水素吸蔵合金に合金の水素吸蔵量に対して5%以上吸蔵させることを特徴とする前記(6)の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法である。

(8) 前記アルカリ性水溶液は水酸化ナトリウムであって、その20℃での比重が1.3~1.5であり、100℃~沸点で、30分間~10時間処理することを特徴とする前記(6)または(7)の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法である。

(9) 前記処理によって発生した、希土類を主成分とするイオンと水酸化物を除去する工程において、酸を用いて水酸化物を溶解・イオン化し、希土類を主成分とするイオンと水素吸蔵合金を濾過、分離することを特徴とする前記(6)ないし(8)のいずれか一の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法である。

(10) 前記合金中の水素を脱離する工程が、80℃以上のPH9以下の温水で水素を脱離した後、45℃以下において酸化剤として過酸化水素を添加することを特徴とする前記(6)ないし(9)のいずれか一の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法である。

(11) 前記合金を空気によって部分酸化させる工程が、60~90℃の空気によって部分酸化することを特徴とする前記(6)ないし(10)のいずれか一の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法である。

(12) 前記水酸化ニッケルを主成分とする活物質に含まれる遷移金属元素の平均酸化数を2.03~2.4とした正極を用いて電池を製造することを特徴とする前記(1)ないし(5)のいずれか一の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法である。

(13) 前記水酸化ニッケルを主成分とする活物質を、酸化剤を用いて化学的に酸化するかあるいは電解により電気化学的に酸化することを特徴とする前記(12)の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法である。

発明の効果

請求の範囲第1項ないし第5項によれば、高率放電特性に優れ、併せて良好なサイクル性能を有する密閉型ニッケル水素蓄電池を提供することができ、これまでのこの種の電池の弱点を克服することができた。したがって、電気自動車、電動工具など優れた大電流放電性能の必要な用途の要求に応え、社会に貢献することができる。

請求の範囲第6項および第7項によれば、特に良好なサイクル性能を求めて耐食性の優れた合金を使用した場合でも、短時間で活性化ができ、長寿命で併せて高率放電特性にも優れた密閉型ニッケル水素蓄電池が提供できる。よって、この電池を使用する機器の性能が向上し、それらの用途をさらに広げることができる。

請求の範囲第8項および第9項によれば、上記のごとき高率放電特性に優れ、併せて良好なサイクル性能を有する密閉型ニッケル水素蓄電池を効率的に製造する方法を提供することができる。

請求の範囲第10項および第11項によれば、簡単で正確に制御できる方法で第1工程を実施でき、請求の範囲第8項および第9項の効果を得ることができる。

請求の範囲第12項および第13項によれば、低コスト、かつ短時間で第2工程を実施でき、請求の範囲第8項および第9項の効果を得ることができる。

請求の範囲第14項および第15項によれば、特に高率放電特性に優れた電池を得る第3工程を提供し、併せて請求の範囲第8項および第9項の効果を得ることができる。

請求の範囲第16項、第17項および第18項、第19項によれば、第4工程および第5工程において、系を汚染する薬剤を使用することなく、効率的に叙上の性能を有する密閉型ニッケル水素蓄電池を製造する方法を提供することができる。

請求の範囲第20項ないし第23項によれば、前記請求の範囲第1項～第7項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池において放電容量やサイクル性能を向上させることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施例を示す密閉型ニッケル水素蓄電池の要部断面図である。

図2は、本発明に係る密閉型ニッケル水素蓄電池に適用する水素吸蔵合金の拡大断面を示す写真である。

符号の説明

- | | | | | | | | |
|----|--------------|----|----|---|----|---|-------|
| 1 | 密閉型ニッケル水素蓄電池 | 3 | 正極 | 4 | 負極 | 5 | セパレータ |
| 11 | ニッケルリッチ層 | 12 | 亀裂 | | | | |

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、密閉型ニッケル水素蓄電池の高率放電の抵抗成分解析を行うことによって、高率放電時の抵抗の大きな部分を負極が占めることを確認した。そこで、本発明者らは、高率放電時の負極の合金表面における電荷移動速度を向上すべく、水素吸蔵合金の表面処理について検討したが、その構造を特定のものとすることによって、驚くべき高率放電性能が得られることが判った。即ち、水素吸蔵合金にその水素吸蔵量の5%以上の水素を吸蔵せしめ、合金内部に微細な亀裂を発生させ、その後アルカリ性水溶液を用いて、合金表面と表面に連通した亀裂の表面にNiリッチ層を生成せしめたときに、優れた高率放電特性を示すに至った。

中でも、水素吸蔵合金粉末の表面に形成させた、Niリッチ層の厚さを50nm以上400nm以下、好ましくは厚さを170以上400nm以下としたとき、また、好ましくは水素吸蔵合金粉末の質量飽和磁化を2.5~9emu/g、さらに好ましくは4~9emu/gの範囲にし、有磁性ニッケル含有量を0.5~1.9ミリモル(mmol)にすると、電池の高率放電特性が大幅に改善することが判った。水素吸蔵合金粉末の表面に配したNiリッチ層の厚さが50nm未満では、高率放電特性は改善せず、400nmを超えると高率放電は改善するもののサイクル寿命性能が低下した。

同様に質量飽和磁化が2.5emu/g未満であり、有磁性ニッケル含有量が0.5ミリモル未満であると高率放電特性は低下し、質量飽和磁化が9emu/gを超え、有磁性ニッケル含有量が1.9ミリモルを超えると合金容量が低下した。高率放電特性は、単純に放電反応の場であるNiリッチ層の面積または量で決まるものではなく、その存在する場所に大きく影響され、粉末に設けた亀裂の表面にNiリッチ層を配したものが顕著な効果をあらわす。前記亀裂の表面に配したNiリッチ層の厚さは、特に限定されるものではないが、粉末の表面に配置したNiリッチ層の1~2倍の厚さであることが好ましい。

前記亀裂の表面に配したNiリッチ層の作用効果の機構については必ずしも解明されてはいないが、合金内部に前記亀裂も表面にニッケルリッチ層がないものでは、放電時に合金表面にて水素脱離反応を行うためには、水素が合金中を長い距離を移動する必要があるのに対し、合金内部にニッケルリッチ層があるものでは、水素が合金の内部のニッケルリッチ層に移動し、該合金内部のニッケルリッチ層の内部を合金内部の移動速度より遙かに速い速度で合金表面部まで移動できる為であると考えられる。

また、通常、防食剤として添加されるエルビウム、イットリウム、イッテルビウムを含有する水素吸蔵合金は特に活性化が遅く、通常の表面処理によっては活性が向上しにくい。しかし、前記処理によって、通常の2～3倍の速度で活性化が進行することを確認した。これは、表面の活性の進行しにくい合金が、亀裂の形成によって活性の場が広がったことと、合金中で水素移動の遅かったものが前記亀裂の表面にニッケルリッチ層を設けることによって合金内部から表面部への移動が容易になったことで電極の性能がさらに向上したものと考えられる。

前記構成の水素吸蔵合金を製造する方法としては、水素ガス中の加圧によって気相にて水素を合金の水素吸蔵量の5%以上含有させてひび割れさせる方法の他に、アルカリ性水溶液によって合金を腐食せしめて上記と同様の5%以上の水素を発生させ、大気圧下に於いて腐食合金に水素を吸蔵させることもできる。30%以上の水素を吸蔵させると合金の亀裂が多くなるためか、高率放電特性が大きく改善するのでより好ましい。

アルカリ性水溶液によって表面を処理すると、表面の合金中からランタンなどの希土類が溶出し、希土類イオンとその水酸化物を生成する。このとき、水素吸蔵合金に5%以上の水素を含有させた場合、NiやCoが溶解電位にないので、NiとCoの溶出を大幅に低減させることができる。このために、効率よくNiリッチ層を形成することができ、最小限の腐食処理と最小限のNiリッチ層厚さで十分な活性が得られ、合金中の希土類の流出による容量の低下を最小限に抑制することができる。この際、粉体の周辺に酸化物や水酸化物の生成物が残留したまま蓄電池の電極にした場合、粉体の抵抗が大きくなり、高率放電特性が低下する。したがって、これらの希土類化合物を除去することが望ましい。

アルカリ性水溶液としては、電解液組成に用いるKOH、NaOH、LiOHなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を1種又は2種以上を混合して用いると、その成分比が電解液と類似するため、電池にしたとき新たな元素の溶出がなく、合金の腐食が進みにくいので好ましい。NaOHは合金表面の腐食速度がLiOH、KOHより2倍以上早いために、処理時間を短縮できるという利点がある。

NaOHの濃度は濃い方が腐食の進行が速く、20℃での比重が1.3以上で処理時間が短縮できるため好ましいが、比重が1.5を超えると常温で結晶の析出があり、取り扱いが困難となるため、1.5以下が好ましい。

処理温度は100℃以上で処理速度が劇的に向上するので好ましく、処理液の沸点以上では反応速度が速くなりすぎ、制御が困難になること、および設備上の問題もあり沸点以下が好ましい。

処理時間は、短すぎるとNiリッチ層形成が充分にできないため30分以上が好ましいが、10時間を超えると工程が長引くこと、処理液濃度によってはNiリッチ層が形成されすぎ電池容量が低下するため、10時間以下が好ましい。

また、希土類不純物を除去する方法としては、水溶液中の沈降速度の差を利用する方法、例えば、合金粒子を容れた攪拌タンク下部から流水をフローさせ、沈降しにくい希土類化合物を水流によって除去する方法や、粒径の差を利用する方法、例えば、希土類化合物の粒径が合金粒径より小さいため、濾過によって小粒径のものを取り除く方法がある、しかし、いずれも工程が複雑となり効率が悪い、塩酸や酢酸などの薄い酸によって希土類化合物を溶解しつつ濾過する方法が好ましい。中でも、原料の安さ、取り扱いの簡便な塩酸を用いることがより好ましい。

処理後の合金は水素を含有しているため、電極への加工工程に大気中で発熱し発火する恐れがある。このため、水素を合金から脱離させることが好ましい。水素を合金から脱離させる方法として、 H_2O_2 の水溶液などの酸化剤を用いて酸化する方法があるが、これらの薬品は高価であるため大量に用いるのは不利である。このための合金の前処理として、特に80℃以上のPH9以下の温水中に合金を暴露する方法は、効率よく安価で安全に合金含有の水素の多くをガスとして脱離することが出来るため好ましい。後処理を行う場合は、酸化剤は何でも良いが、過酸化水素は分解後の生成物が合金性能を低下させる不純物を有しないために好ましい。これら酸化剤は45℃以上では合金のNiリッチ層に接触すると酸素ガスを放出し自己分解をするので効率が悪く、45℃以下に冷却して用いると効率よく合金中の水素と反応するのでより好ましい。

合金は空気酸化させると活性が低下する。合金を含水状態で保管すると合金中の希土類が溶出しアルカリ性を示し、合金の腐食が進行するため、合金を電極にしたときの容量が極端に低下する。真空乾燥などの方法で合金表面を酸化させていない合金は活性度が高すぎ、大気中で発火しやすく、運送時や、加工工程での合金投入時に発火するなどの問題が発生する。60℃～90℃の空気によって部分酸化させると、合金表面は酸化されるものの、高率放電特性の低下は限定的であるため好ましい。これは、合金表面に生成される酸化物の皮膜が薄く、電池組み込み後の電池の充放電による活性化操作で、再還元できるか、または酸化物が剥離脱落するためと考えられる。

上述のような操作を行えば、長期保管時の容量低下がなく、保管、作業時に発火の恐れがない、安全で優れた高率放電特性を有する負極用水素吸蔵合金の粉体が得られる。

以下に、本発明の実施の形態を更に詳細に説明する。

ただし、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。

本発明に係る密閉型ニッケル水素電池は、水酸化ニッケルを主要構成成分とする正極と、水素吸蔵合金を主要構成成分とする負極と、アルカリ金属水酸化物が水溶媒に含有されたアルカリ電解液とから構成され、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。図1に、正極と負極がセパレータを挟んで巻き込まれた典型的な本発明蓄電池の切断面を示す。図において、1は密閉型ニッケル水素蓄電池、2は電池の外装体、2aは上部開口部、3は正極、4は負極。5はセパレータ、6は絶縁ガスケット、7は封口板、8は正極端子、9は集電体である。

正極活物質としては、水酸化ニッケルに水酸化亜鉛、水酸化コバルトを添加したものが用いられるが、これらを共沈法によって均一に分散せしめて得た水酸化ニッケル複合水酸化物の使用が好ましい。正極に導電性を付与するために前記水酸化ニッケル複合水酸化物粉末に、水酸化コバルト、酸化コバルト粉末を混合添加したり、前期水酸化ニッケル複合水酸化物に水酸化コバルトを被覆したりする。この場合放電リザーブ生成を抑制するためには、前記水酸化ニッケル複合水酸化物とコバルト化合物粉末の混合物あるいは水酸化コバルトの層で被覆した前期水酸化ニッケル複合水酸化物のコバルトを酸素または含酸素気体を用いて酸化するか、または、 $K_2S_2O_8$ 、次亜塩素酸などの酸化剤を用いてコバルトのみでなく水酸化ニッケルのニッケルの一部も酸化したものを用いるのが有効である。また、水酸化コバルトの層で被覆した前記水酸化ニッケル複合水酸化物を多孔性基板に充填して電極とした後、アルカリ電解液中で電気化学的にコバルトおよびニッケルの一部を酸化することもできる。前記水酸化コバルトの層で被覆した水酸化ニッケル複合水酸化物（以下正極活物質粒子と記述する）を化学的あるいは電気化学的に酸化することによって放電リザーブの生成を抑制し、前記粉末の表面および亀裂の表面にNiリッチ層を形成させた水素吸蔵合金を備える負極と組み合わせることによって、さらなる電池の容量の向上およびサイクル性能の向上を図ることができる。正極活物質粒子に含まれる遷移金属元素（水酸化ニッケル、水酸化亜鉛および水酸化コバルトを含む粒子の場合は、ニッケルとコバルトを指す）の平均酸化数を2.04～2.4にすることが好ましい。ニッケルとコバルトの平均酸化数が2.04未満では放電リザーブ生成抑制の効果が得られない。

また、同平均酸化数が2.4を超えると、平均酸化数を2.04～2.4としたときに比べて、さらなる放電リザーブ生成抑制効果が認められず、放電容量が低下するので好ましくない。

さらに、正極の酸素過電圧を高めて充電効率を向上させるために正極にY、Yb等の希土類元素の酸化物や水酸化物を添加することが有効である。

負極活物質としての主構成要素である水素吸蔵合金は、水素吸蔵が可能な、一般に AB_2 系、または AB_5 系と呼ばれる合金であれば、その組成には特別の制限はない。特に好ましくは、 AB_5 型の合金の $MmNi_5$ （Mmは希土類元素の混合物）のNiの一部をCo, Mn, Al, Cu等で置換した合金が、優れた充放電サイクル寿命特性と高い放電容量を持つので好ましい。防蝕添加剤として、イットリウム、イッテルビウム、エルビウムの他に、ガドリニウム、セリウムの酸化物や水酸化物を添加したり、予め水素吸蔵合金にこれらの元素を金属として含有させてもよい。

正極活物質の粉体及び負極材料の粉体は、平均粒子サイズ $50\mu m$ 以下であることが好ましい。特に、負極活物質である水素吸蔵合金の粉体は、密閉型ニッケル水素電池の高出力特性を向上する目的で粒径は $40\mu m$ 以下の小さいものの方が良いが、高いサイクル寿命を得るためには粒径が $20\mu m$ を下回らないことが望ましい。本特許による水素吸蔵合金表面に厚さ $50nm$ 以上 $400nm$ 以下のNiリッチ層を配し、さらに表面に連通した亀裂に沿ってNiリッチ層を配置した場合、大きい粒径でも優れた高率放電性能が得られるため、平均粒径としては $30\mu m$ から $50\mu m$ がより好ましい。

所定の形状の粉体を得るためには、各種の粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミル等が用いられる。粉碎時には水、あるいはアルカリ金属水酸化物の水溶液を用いて湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが使用でき、また、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質および負極活物質について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されない。通常、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、気相成長炭素、金属（銅、ニッケル、金等）粉、金属繊維等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

これらの導電剤の中では、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1重量%～10重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1～0.5 μm の超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で使用することが可能である。

前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1～3重量%が好ましい。

前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。増粘剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1～3重量%が好ましい。

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば特に制限はない。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は5重量%以下が好ましい。

正極および負極は、それぞれ前記活物質、導電剤および結着剤を水やアルコール、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合物を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションローラーなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、パーコータ等の手段を用いて任意の厚みおよび任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

正極の集電体としては、構成された電池に悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば特に選ぶところはない。例えば、ニッケルやニッケルメッキを行った鋼板を好適に用いることができ、発泡体、繊維群の形成体、凸凹加工を施した3次元機材の他に、パンチング鋼板等の2次元機材が用いられる。厚さの限定は特にないが、 $5 \sim 700 \mu\text{m}$ のものが用いられる。これら集電体の中で、正極としては、アルカリに対する耐食性と耐酸化性に優れているNiを、集電性に優れた構造である多孔体構造の発泡体としたものを使用することが好ましい。

負極の集電体としては、安価で、且つ電導性に優れる鉄または鋼の箔ないし板をパンチング加工し、耐還元性向上のためにNiメッキを施した、多孔板を使用することが好ましい。鋼板のパンチングによって形成された穿孔の孔径は 1.7 mm 以下で、集電体の開口率が40%以上であることが好ましく、これにより少量の結着剤でも負極活物質と集電体との密着性は優れたものとなる。焼成炭素繊維、導電性高分子の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で集電体のニッケルの表面をNi粉末やカーボンや白金等を付着させて処理したものを用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

密閉型ニッケル水素電池用セパレータとしては、既知の優れた高率放電特性を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することができる。セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂や、ナイロンを挙げることができる。セパレータの空孔率は強度、ガス透過性の観点から80体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。セパレータは親水化処理を施す事が好ましい。例えば、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂繊維の表面に親水基のグラフト重合処理、スルホン化処理、コロナ処理、PVA処理を施したり、これらの処理を既に施された繊維を混合したシートを用いても良い。

電解液としては、一般にアルカリ電池等への使用が提案されているものが使用可能である。水を溶媒とし、溶質としてはカリウム、ナトリウム、リチウムの水酸化物の単独またはそれら2種以上の混合物を溶解したもの等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。合金への防食剤や、正極での過電圧向上のためや、負極の耐食性の向上や、自己放電向上の為の電解液への添加剤として、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム、カルシウム、硫黄、亜鉛等の化合物を単独またはそれら2種以上混合して添加することができる。

電解液中の電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する電池を確実に得るためには、水酸化カリウムを $5 \sim 7 \text{ mol/l}$ 、水酸化リチウムを $0.5 \sim 0.8 \text{ mol/l}$ 含む水溶液が好ましい。

本発明に係る密閉型ニッケル水素蓄電池は、電解液を、例えば、密閉型ニッケル水素蓄電池用セパレータと正極と負極とを積層する前または積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが密閉型ニッケル水素蓄電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる密閉型ニッケル水素蓄電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液

法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法や遠心含浸法も使用可能である。

密閉型ニッケル水素蓄電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、ポリオレフィン系樹脂等またはこれらの複合体が挙げられる。

密閉型ニッケル水素蓄電池の構成、形状については特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、角型電池、扁平型電池、さらに、ロール状の正極、負極およびセパレータを有する円筒型電池等が一例として挙げられる。

実施例

以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載により限定されるものではなく、試験方法や構成する電池の正極活物質、負極材料、正極、負極、電解質、セパレータ並びに電池形状等は任意である。

(実施例 1～5)

(水酸化ニッケル粒子の合成)

硫酸ニッケルと硫酸亜鉛および硫酸コバルトを、それぞれの金属の水酸化物が後記の質量比となるように溶解した水溶液に、硫酸アンモニウムと苛性ソーダ水溶液を添加してアンミン錯体を生成させた。反応系を激しく攪拌しながら更に苛性ソーダを滴下し、反応浴の温度を $45 \pm 2^\circ\text{C}$ 、pH を 12 ± 0.2 に制御して芯層母材となる球状高密度水酸化ニッケル粒子を、水酸化物の質量比がニッケル：亜鉛：コバルト = 93：5：2 となるように合成した。

(水酸化ニッケル粒子表面への表面層の形成)

前記高密度水酸化ニッケル粒子を、苛性ソーダで pH を 12 ± 0.2 に制御したアルカリ性水溶液に投入した。該溶液を攪拌しながら、所定濃度の硫酸コバルト、アンモニアを含む水溶液を滴下した。この間、NaOH 水溶液を適宜滴下して反応浴の温度を $45 \pm 2^\circ\text{C}$ 、pH を 12 ± 0.2 の範囲に維持した。約 1 時間、温度を $45 \pm 2^\circ\text{C}$ 、pH を 12 ± 0.2 の範囲に保持し、水酸化ニッケル粒子表面に Co を含む混合水酸化物から成る表面層を形成させた。該混合水酸化物の表面層の比率は芯層母粒子（以下単に芯層と記述する）に対して 7 wt % であった。

(正極活物質粒子の酸化処理)

前記混合水酸化物から成る表面層を有する水酸化ニッケル粒子 100 g を、温度 60°C 、濃度 10 wt % の NaOH 水溶液 400 g 中に投入し、十分に攪拌した。続いて次亜塩素酸ナトリウム溶液（和光純薬工業株式会社製）45 ml を添加し、30 分間攪拌を続けた。活物質粒子をろ過し、水洗、乾燥した。得られた活物質粒子に濃度 30 wt %、温度 80°C の NaOH 水溶液 20 g を加えて、温度 80°C に 2 時間保持した後水洗、乾燥した。得られた活物質粒子に含まれる遷移金属元素 (Ni, Co) の平均酸化数を公知の方法

（活物質粒子を硫酸第 1 鉄アンモニウムと反応させた後、過マンガン酸カリウムを用いて酸化還元滴定を行う）で測定した。その結果は、遷移金属元素 (Ni, Co) の平均酸化数が 2.15 であった。

(正極板の作製)

前記活物質粒子にカルボキシメチルセルロース (CMC) 水溶液を添加して前記活物質粒子: CMC溶質=99.5:0.5のペースト状とし、該ペーストを450 g/m²のニッケル多孔体 (住友電工社製、商品名ニッケルセルメット#8) に充填した。その後80℃で乾燥した後、所定の厚みにプレスし、表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングして幅34 mm (内、無塗工部1 mm) 長さ260 mmの容量3000 mAhのニッケル正極板とした。

(負極の作製)

(第1工程)

粒径35 μmであるAB5型希土類系の $MmNi_{3.6}Co_{0.6}Al_{0.3}Mn_{0.35}$ の組成を有する水素吸蔵合金を水素雰囲気とした密閉容器中に収め、45℃にて2時間放置して水素吸蔵合金に水素を吸蔵させた。この際、密閉容器内の水素圧を、水素吸蔵量が5%、10%、20%、30%、50%である水素吸蔵合金の水素平衡圧と等しい圧力に設定し、加圧後、合金を取り出す処理を行い、後述のごとく水素吸蔵量5~50%の5種類の水素吸蔵合金を得た。ここに云う水素吸蔵量とは、温度60℃、平衡水素圧1 MPaの基準の雰囲気下で吸蔵される水素量H/M (1金属原子当たりの水素原子数) として定義され、その50%とは、合金が上記基準雰囲気下の吸蔵量の50%の水素を吸蔵していることを示す。

(第2工程)

次にアルカリ性水溶液によって合金表面と合金内部の微細な割れ部分の処理を行った。水素吸蔵処理後の水素吸蔵合金粉末を20℃の比重1.1~1.5のNaOH水溶液に、80℃から沸点下で浸漬し、30分間から10時間の処理を行った。NaOH濃度、温度、時間の詳細は後述のとおりである。

(第3工程)

その後、その内容物を加圧濾過し、PH10以下になるまで水洗した後、希塩酸を加えて希土類水酸化物等を溶解した後、加圧濾過した。

(第4工程)

この後、80℃温水で水素脱離を行った。加圧濾過で温水を除き、水洗を行い、水中で攪拌下に4%過酸化水素水を合金重量と同量加えて酸化処理を行い、濾過、乾燥を行って、電極用水素吸蔵合金を得た。

(有磁性ニッケル含有量の調査)

処理後の水素吸蔵合金粉末を0.3 g精秤し、振動試料型磁力計 ((株) 理研電子製、モデルBHV-30) を用いて5 kエルステッドの磁場をかけて測定し該サンプルの質量飽和磁化を求めた。一方、合金粉末の断面を透過型電子顕微鏡にて観察して表面および亀裂に面して生成したニッケルリッチ層の厚さを測定すると同時にニッケルリッチ層の厚さ方向の中間部分のニッケルとコバルトの組成比を測定し、コバルトとニッケル質量飽和磁化から前記組成比と同じ比率でコバルトとニッケルが混合した状態にあるときのコバルトとニッケルの質量と質量飽和磁化の関係を算定して検量線を作成し、前記サンプルの質量飽和磁化を前記検量線に照合することにより有磁性ニッケル量を求めた。

(電極の作製)

このようにして得られた合金粉末とスチレンブタジエン共重合体エマルジョンとを乾量基準の質量比で99.35:0.65の割合で混合し、水で分散してペースト状にし、ブレードコーターを用いて、鉄にニッケルメッキを施したパンチング鋼板に塗布した後、80℃で乾燥し、所定の厚みにプレスして幅34mm（内、無塗工部1mm）長さ260mmの容量4800mAhの水素吸蔵合金負極板とした。

（評価電池の作製）

図1は、評価電池1の要部断面図である。前記の水素吸蔵合金負極板4と、スルホン化処理を施したポリプロピレン繊維からなる厚み120μmの不織布状セパレータ5と、前記ニッケル極板3とを組み合わせ、ロール状に捲回して極群とした。該極群の上部捲回端面に突出させた正極基板の端面に正極集電端子9を接合し、極群の下部捲回端面に負極集電端子を接合して（図示せず）金属製電槽2に挿入し、負極集電端子を電槽2の内底面に接合した。6.8mol/lの水酸化カリウム水溶液に0.8mol/lの水酸化リチウムを溶解したアルカリ電解液を注液し、電槽2の上部開口部2aにガスケット6を介して封口板7および開弁圧2.4MPaの逆止弁（図示せず）を具備する金属製蓋8を載置し、クrimpシールを行ってsub C形の密閉型ニッケル水素蓄電池1を作製した。なお、前記正極集電端子9と正極端子を兼ねる蓋8を封口板7を介して電氣的に接続させた。

（評価電池の作製、化成）

この電池を40℃12時間の保管処理の後、0.02ItAにて600mAh充電し、さらに0.1ItAで12時間充電した。さらに0.2ItAで1Vまで放電した後、0.1ItAで12時間充電、0.2ItAで1Vまで放電する操作を4回繰り返した。

第1工程にて、水素を合金の水素吸蔵量のそれぞれ0%、5%、10%、20%、30%、50%として吸蔵処理を行った合金を、20℃における比重1.5のNaOH水溶液にて、110℃において質量飽和磁化が5emu/gとなるように処理時間を変えて処理を行った。得られた粉体のNiリッチ層の厚さを計測した。これらを用いて前記載の方法にて電池を作製し、0.1ItAで12時間充電した後、5℃に5時間放置して十分冷却したのち、0.8Vまで10ItA放電を行った時の放電容量を計測した。ここに、放電容量は、前記化成工程において0.1ItAで12時間充電、0.2ItAで1Vまで放電する操作を4回繰り返し実施したときの4回目の放電における放電容量との比で示した。得られた合金粉末のうち、第1工程に於いて水素吸蔵量が5%、10%、20%、30%、50%となるよう水素吸蔵処理を行った合金を、それぞれ本発明合金1、本発明合金2、本発明合金3、本発明合金4、本発明合金5とし、前記載の方法によって作成した電池を実施例電池1、実施例電池2、実施例電池3、実施例電池4、実施例電池5とする。また、第1工程に於いて水素吸蔵量が0%としたこと以外は、本発明合金1と同様にして得られた水素吸蔵合金を比較例合金1、電池を比較例電池1とする。

表1に水素吸蔵合金粉末表面のNiリッチ層の厚さおよびニッケル水素蓄電池の放電試験結果を示す。表1に示したNiリッチ層の厚さは、水素合金粉末の表面に生成したNiリッチ層の厚さの測定値であって、それぞれ10ヶ所の計測値のメジアン値を有効数字2桁としたものである。なお、ここでは実施例の合金粉末に設けた亀裂に沿って生成させたNiリッチ層の厚さの記載は省略するが、その厚さは粉末の表面に形成されたNiリッチ

層の厚さの1～2倍の範囲内にあった。また、比較例1においては合金粉末に亀裂が形成されておらず、亀裂の表面にNiリッチ層の形成も認められなかった。

表1

区分	水素吸蔵量 (%)	処理時間 (h)	Niリッチ 層の厚さ (nm)	10ItA放電 放電容量(%)
比較例1	0	2	250	4
実施例1	5	1.7	230	80
実施例2	10	1.6	220	82
実施例3	20	1.6	220	83
実施例4	30	1.4	200	88
実施例5	50	1.3	180	88

本発明合金1～5において、反応時間を変えることにより質量飽和磁化量を 5 emu/g と同一にしたのは、反応活性場として働く磁性体の量を同一にして、合金内部のNiリッチ層の効果を比較するのが適当であるからである。本発明合金1～5において、水素吸蔵を合金の気相容量に換算して5%以上吸蔵させた場合、同じ磁性体量を有していても、内部にNiリッチ層を有していない比較電池1と比較して、 5°C での高率放電容量は飛躍的に向上する事が確認できた。合金の放電容量は水素吸蔵量に換算して30%吸蔵させた場合、更に向上し、 5°C 、10ItA放電での放電容量が前記0.2ItA放電での放電容量の90%近くの放電容量となり、それ以上の吸蔵では横ばいとなる。これは合金の亀裂が、30%を極大としてそれ以上割れが進行しない事によるものと考えられる。

また、処理に必要な時間は水素吸蔵量が30%迄は水素吸蔵量が多い程短くできる点で有利であることを示している。これは、合金の内部にNiリッチ層が形成されるため、形成されたニッケルリッチ層が薄くても総量として磁性体量が確保できる為と、合金電位が卑になるためCo及びNiが溶解しにくい電位にあるためであると考えられる。

実施例、比較例についてのニッケルリッチ層の厚さは透過型電子顕微鏡にて測定したものである。実施例については合金内部にエッチング処理が行われていることを電子顕微鏡と収束イオンビーム装置にて確認した。収束イオンビーム装置を用いた実施例合金1の拡大断面写真を図2に示す。図2において水素吸蔵合金の表面13の他に表面から内部に向かってはしる亀裂12（図では黒い帯として示されている）の表面にニッケルリッチ層11（図では白っぽい帯として示されている）が形成されているのが観察される。この写真は、試料を45度傾けて測定したものであるため、縦の拡大率は横の $1/\sqrt{2}$ （ルート）2倍である。また、白金蒸着層14は、観察のために便宜的に設けたものである。

（比較例2）

第3工程に於いて、処理によって発生した希土類成分を主成分とするイオンと水酸化物のうち、加圧濾過のみによって水酸化物を除去し、その後の操作を行わなかったこと以外は、本発明粉末1と同様にして得られた水素吸蔵合金を比較例粉末2、電池を比較例電池2とする。本発明合金1と比較合金2の粉体抵抗を測定したところ、嵩密度が 4.0 g/cm^2 の場合の体積抵抗率は、それぞれ $25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ と $300 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。比較例電池2を用いて、0.1ItAで12時間充電した後、 5°C に5時間放置して十分冷却したのち、0.8Vまで10ItA放電を行った時の放電容量は8%であった。これは、

ランタンなどの希土類の水酸化物等が十分に分離できずに合金粉末の周囲に残留し、導電性を低下せしめたため高率放電特性を低下させたものと考えられる。

(比較例 3)

第 4 の工程に於いて、過酸化水素による水素の脱離を行わず、真空中に保持して後乾燥して得た合金は、空気に触れた際、酸化によるものと考えられる発熱を示した。この合金を用いて前記方法にて電池を作製して得られた電池を比較電池 3 とする。比較電池 3 は活性化時の 4 サイクル目の容量が、25 mA h しか得られなかった。これは、真空中にして水素を脱離させたものの、水素が残留しており空気中の酸素に触れた際に酸化し、この発熱によって合金が不活性化するほど酸化されてしまったものと考えられる。

第 2 の工程に於いて、NaOH 水溶液の 20℃における比重を 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5 のものを使用し、110℃で質量飽和磁化を 5 emu/g にすべく処理を行い、以外の工程は、本発明合金 1 と同様に扱った。得られた合金に必要なであった処理時間および得られた合金の有磁性ニッケル含有量を表 2 に示す。

表 2

NaOH 水溶液 の比重	目標の質量飽和磁化に達する時間 (h)	有磁性ニッケル 含有量 (mmol/g)
1.1	20 時間で質量飽和磁化 2 emu/g	0.42
1.2	20 時間で質量飽和磁化 2 emu/g	0.63
1.3	8.0	1.05
1.4	2.5	1.05
1.5	1.7	1.05

質量飽和磁化の値および有磁性ニッケル含有量の増加速度は処理の速度と同一の意味を持つが、比重 1.3 未満では表面処理の速度が極端に遅くなることが確認できた。このことから、処理に用いる NaOH 水溶液の比重は 1.3 以上が好ましく、常温で NaOH の結晶が析出しない 1.5 以下が好ましい。

第 2 の工程に於いて、NaOH 水溶液の温度を 90℃、100℃、110℃、120℃および沸点として、質量飽和磁化を 5 emu/g にすべく処理を行い、それ以外は本発明合金 1 と同様に扱った。得られた合金の必要処理時間および有磁性ニッケル含有量を表 3 に示す。

表 3

NaOH 水溶液 の温度(℃)	目標の質量飽和磁化に達する時間 (h)	有磁性ニッケル 含有量 (mmol/g)
90	10 時間で質量飽和磁化 3 emu/g	0.63
100	4.0	1.05
110	1.7	1.05
120	1.6	1.05
沸点	0.5	1.05

処理温度 100℃未満では処理の速度が極端に遅くなることが確認できた。このことから、処理に用いる NaOH 水溶液の温度は 100℃以上が好ましく、沸点での処理は非

常に処理速度が向上するため好ましい。加圧を行い沸点をより高い温度にするとより高速に処理することも可能であるが、装置が非常に高くなる欠点がある。

(実施例 6～10)

表 4 に処理時間を制御して質量飽和磁化 (単位 emu/g) 1.0、2.5、4.0、5.0、8.0、9.0、10.0 にしたこと以外は本発明合金 1 と同様にして得られた合金の必要処理時間を示す。これらのうち、質量飽和磁化 (単位 emu/g) 1.0、2.5、4.0、5.0、8.0、9.0 にした合金を本発明合金 6、本発明合金 7、本発明合金 8、本発明合金 1、本発明合金 9、本発明合金 10 とし、電池を本発明電池 6、本発明電池 7、本発明電池 8、本発明電池 1、本発明電池 9、本発明電池 10 とした。また、処理をしていない質量飽和磁化が 0.5 の合金と質量飽和磁化を 10.0 にした合金を比較合金 4、比較合金 5 とし、これらの合金を用いて作製した電池を比較電池 4、比較電池 5 とした。これら合金の Ni リッチ層の厚さおよび有磁性ニッケル含有量を前記の方法で測定した。

これらの合金を実施例電池 1 の方法で負極を作製して、 $32.5\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ の負極評価用の電極を得た。活性化実施例電池 1 の正極板を $34\text{ mm} \times 34\text{ mm}$ にしたもの 2 枚で上記の負極評価用電極 1 枚を前記載のセパレータを介して挟み込み、さらに厚さ 10 mm のアクリル樹脂の板で挟み込んで極群を得た。この極群を前記載の電解液を注液して開放型電池を得た。この電池を 25°C 、 0.1 ItA で 16 時間充電し、 0.2 ItA で Hg/HgO の参照極に対し、 -0.6 V になるまで放電するサイクルを 5 サイクル繰り返し、5 サイクル目の放電容量すなわち負極の単板容量を求めた。また、これらの電池を 0.1 ItA で 12 時間充電した後、 5°C に 5 時間放置して十分冷却したのち、 0.8 V まで 7 ItA と 10 ItA 放電を行った時の放電容量を記載した。さらに、 25°C 、 2 ItA で $\Delta V 5\text{ mV}$ まで充電し、10 分間休止し、 2 ItA で 1.0 V まで放電し、10 分間休止するサイクルを行い、放電容量の 80% に到達したサイクル数を記載した。前記同様、実施例の Ni リッチ層の厚さは、水素吸蔵合金粉末の表面に生成した Ni リッチ層の厚さの測定値であって、それぞれ 10 ケ所の計測値のメジアン値を有効数字 2 桁としたものである。また、表 1 の説明に記したと同様、ここでは省略したが、実施例の水素吸蔵合金粉末に設けた亀裂に沿って生成した Ni リッチ層の厚さは、表面に形成された Ni リッチ層の厚さの 1～2 倍の範囲内にあった。

表 4

区分	処理時間 (h)	質量飽和磁化 (emu/g)	Ni リッチ層の厚さ (nm)	有磁性ニッケル含有量 (mmol/g)	負極単板放電容量 (mAh)	7ItA 放電放電容量 (%)	10ItA 放電放電容量 (%)	サイクル数 (サイクル)
比較例 4	0.0	0.25	0	0.11	292	6	4	500
実施例 6	0.5	1.0	50	0.21	300	10	4	610
実施例 7	1.0	2.5	150	0.53	297	78	10	680
実施例 8	1.3	4.0	170	0.84	295	82	76	750
実施例 1	1.7	5.0	200	1.05	290	83	80	800
実施例 9	6.0	8.0	320	1.68	270	85	83	740
実施例 10	10.0	9.0	400	1.89	260	88	88	600
比較例 5	12.0	10.0	450	2.10	200	72	60	110

処理時間が0.5時間、Niリッチ層の厚さが50nmの本発明電池6は、質量飽和磁化が2.5emu/g未満であり、有磁性ニッケル含有量が0.5ミリモル未満であるから、比較電池4に比べ、5℃、7ItA放電の容量が10%であり、高率放電には優れないが、サイクル寿命性能が大幅向上した。これは、高率放電特性を大幅に改善するほど活性ではないものの、合金の表面の腐食が処理によって進んだ為に、電池内での合金腐食の進行が抑えられたためであると考えられる。

質量飽和磁化が2.5emu/g、有磁性ニッケル含有量が0.53ミリモルの本発明電池7は、5℃、10ItA放電は10%程度しかできないものの、5℃、7ItAでの高率放電特性が大幅に改善される。質量飽和磁化が4.0emu/g以上、Niリッチ層の厚さが170nm以上の場合には、10ItA、7ItAでの高率放電特性が共に大幅に改善される。この結果から、質量飽和磁化は2.5emu/g以上、有磁性ニッケル含有量は0.5ミリモル以上が好ましく、また、質量飽和磁化は4.0emu/g以上、Niリッチ層の厚さは170nm以上がさらに好ましいことがわかる。質量飽和磁化が9.0emu/gを超える10.0emu/g、有磁性ニッケル含有量が1.9ミリモルを超える2.10ミリモルであり、処理時間が10時間を超える12時間処理の比較例5の合金では、Niリッチ層の厚みが400nmを超える450nmとなり、水素吸蔵量が極端に低下し、高率放電特性とサイクル寿命特性が低下する。

これは、合金の活性化がすすんだものの、合金の水素を吸蔵できる組成が破壊されすぎ、合金の容量が低下したために、高率放電容量とサイクル寿命性能が共に低下したものと考えられる。

以上の結果から、高率放電特性とサイクル寿命を向上させるには、合金の表面に形成させたNiリッチ層の厚みを50nm～400nmとすることが有効であり、特に高率放電特性を向上させるには、170～400nmとすることが好ましい。また、処理時間は0.5時間から10時間が好ましい。

(実施例11～13)

水素吸蔵合金のMm（ミッシュメタル）組成中にイットリウムを5%添加したこと以外は、実施例1と同様にして得られた合金粉末を本発明合金11、イッテルビウムを5%添加したこと以外は、実施例1と同様にして得られた合金粉末を本発明合金12、エルビウムを5%添加したこと以外は、実施例1と同様にして得られた合金粉末を本発明合金13とし、これらの合金を使用して作製した電池をそれぞれ本発明電池11、本発明電池12、本発明電池13とした。結果を表5に示す。

表5

区分	処理時間 (h)	負極単板 放電容量 (mAh)	10ItA放電 放電容量 (%)	サイクル数 (サイクル)
実施例1	0	290	80	800
実施例11	5	286	85	1030
実施例12	10	286	81	900
実施例13	20	285	82	920

合金にイットリウム、イッテルビウム、エルビウムを組成中に添加すると、従来の製造法によれば活性化が遅いため、高率放電の特性はあまり優れたものではない。しかし、本発明の製造法を適用することによって、5℃における10ItAの高率放電で前記化成工程において0.1ItAで12時間充電、0.2ItAで1Vまで放電する操作を4回繰り返し実施したときの4回目の放電における放電容量の80%以上の容量を達成することが出来た。合金の耐蝕性は、必要な処理時間によって示され、実施例11、12および13において、合金の耐食性が向上したことにより、サイクル寿命が大幅に向上したことを示している。特にイットリウムを添加した実施例11は1030サイクルという高いサイクル寿命特性を得られた。

なお、合金中の水素を脱離する第4工程に於いて、PH9よりアルカリ度が高い場合、80℃にしても水素は脱離されず、PH9以下にしても80℃より低い温度では水素は脱離されなかった。また、合金を空気によって部分酸化する第5工程において、60℃以下では十分な酸化が出来ず、又、合金を乾燥するのに数時間を要した。90℃より高い温度で部分酸化した場合、部分酸化が進みすぎ合金の活性が低下して、高率放電出来なくなる現象が認められた。

また、前記実施例1において正極活物質粒子の酸化処理を行わなかった場合（正極活物質粒子に含まれるNiとCoの平均酸化数が2.0）には、前記表4示した実施例1に比べてサイクル数が低くなった。詳細は省くが、NiとCoの平均酸化数を2.04～2.4とした場合には放電リザーブ生成量が低減され、放電容量の向上やサイクル性能の向上に有効であることが分かった。

なお、本発明は上記実施例に記載された活物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定されるものではない。

産業上の利用可能性

本発明の電池は、電気自動車、電動工具を始めとする大電流放電が必要な電動機器の電源として利用可能である。

請求の範囲

1. 水酸化ニッケルを主成分とする活物質を備えた正極と、水素を吸蔵脱離する希土類元素とニッケルと遷移金属元素を主成分として構成された水素吸蔵合金の粉末からなる負極と、アルカリ金属水酸化物水溶液を主成分とする電解液とで構成されるニッケル水素蓄電池において、前記水素吸蔵合金粉末の表面に母層成分中よりニッケル含有比率が大きく厚さが50nm以上400nm以下の層を配し、かつ、前記水素吸蔵合金の表面に連通した亀裂の表面に母層成分中よりニッケル含有比率が大きい層を配したことを特徴とする密閉型ニッケル水素蓄電池。
2. 前記水素吸蔵合金粉末は質量飽和磁化が2.5～9emu/gであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池。
3. 前記水素吸蔵合金粉末が、水素吸蔵合金粉末1g当たり0.5～1.9ミリモル(mmol)の有磁性ニッケルを含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池。
4. 前記水素吸蔵合金粉末が、水素吸蔵合金粉末1g当たり0.5～1.9ミリモル(mmol)の有磁性ニッケルを含有することを特徴とする請求の範囲第2項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池。
5. 前記水素吸蔵合金の亀裂が、合金への水素吸蔵によって発生させたものであり、亀裂を発生させた水素吸蔵合金粉末をアルカリ性水溶液で処理することによって、前記ニッケル含有比率の大きい層を形成させたものであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池。
6. 前記水素吸蔵合金がエルビウム、イットリウム、イッテルビウムよりなる群から選ばれる1種または2種以上の金属を含有することを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池。
7. 前記水素吸蔵合金がエルビウム、イットリウム、イッテルビウムよりなる群から選ばれる1種または2種以上の金属を含有することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池。
8. 前記希土類元素とニッケルと遷移金属元素とを主成分として構成された水素吸蔵合金粉末に水素を吸蔵せしめ亀裂を発生させる第1工程と、アルカリ性水溶液にて合金表面と表面に連通した亀裂の部分进行处理する第2工程と、該処理によって発生した希土類を主成分とするイオンと水酸化物を除去する第3工程と、合金中の水素を脱離する第4工程と、合金を空気によって部分酸化させる第5工程とを有することを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。
9. 前記希土類元素とニッケルと遷移金属元素とを主成分として構成された水素吸蔵合金粉末に水素を吸蔵せしめ亀裂を発生させる第1工程と、アルカリ性水溶液にて合金表面と表面に連通した亀裂の部分进行处理する第2工程と、該処理によって発生した希土類を主成分とするイオンと水酸化物を除去する第3工程と、合金中の水素を脱離する第4工程と、合金を空気によって部分酸化させる第5工程とを有することを特徴とする請求の範囲第6項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

10. 前記亀裂を発生させる方法として、水素を前記水素吸蔵合金に、合金の水素吸蔵量に対し5%以上吸蔵させることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

11. 前記亀裂を発生させる方法として、水素を前記水素吸蔵合金に、合金の水素吸蔵量に対し5%以上吸蔵させることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

12. 前記アルカリ性水溶液は水酸化ナトリウム水溶液であって、その20℃での比重が1.3～1.5であり、温度100℃～該水溶液の沸点において、30分間～10時間処理することを特徴とする請求の範囲第8項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

13. 前記アルカリ性水溶液は水酸化ナトリウム水溶液であって、その20℃での比重が1.3～1.5であり、温度100℃～該水溶液の沸点において、30分間～10時間処理することを特徴とする請求の範囲第9項ないし第11項のいずれか一項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

14. 前記処理によって発生した、希土類を主成分とするイオンと水酸化物を除去する工程が、酸を用いて水酸化物を溶解・イオン化することにより希土類を主成分とするイオンと水素吸蔵合金とを濾過、分離することを特徴とする請求の範囲第8項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

15. 前記処理によって発生した、希土類を主成分とするイオンと水酸化物を除去する工程が、酸を用いて水酸化物を溶解・イオン化することにより希土類を主成分とするイオンと水素吸蔵合金とを濾過、分離することを特徴とする請求の範囲第9項ないし第12項のいずれか一項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

16. 前記合金中の水素を脱離する工程が、温度80℃以上、PH9以下の温水で水素を脱離した後、45℃以下において酸化剤として過酸化水素を添加することを特徴とする請求の範囲第8項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

17. 前記合金中の水素を脱離する工程が、温度80℃以上、PH9以下の温水で水素を脱離した後、45℃以下において酸化剤として過酸化水素を添加することを特徴とする請求の範囲第9項ないし第12項、第14項のいずれか一項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

18. 前記合金を空気によって部分酸化させる工程が、温度60～90℃の空気によって部分酸化することを特徴とする請求の範囲第8項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

19. 前記合金を空気によって部分酸化させる工程が、温度60～90℃の空気によって部分酸化することを特徴とする請求の範囲第9項ないし第12項、第14項、第16項のいずれか一項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

20. 前記水酸化ニッケルを主成分とする活物質に含まれる遷移金属元素の平均酸化数を2.03～2.4とした正極を用いて電池を製造することを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

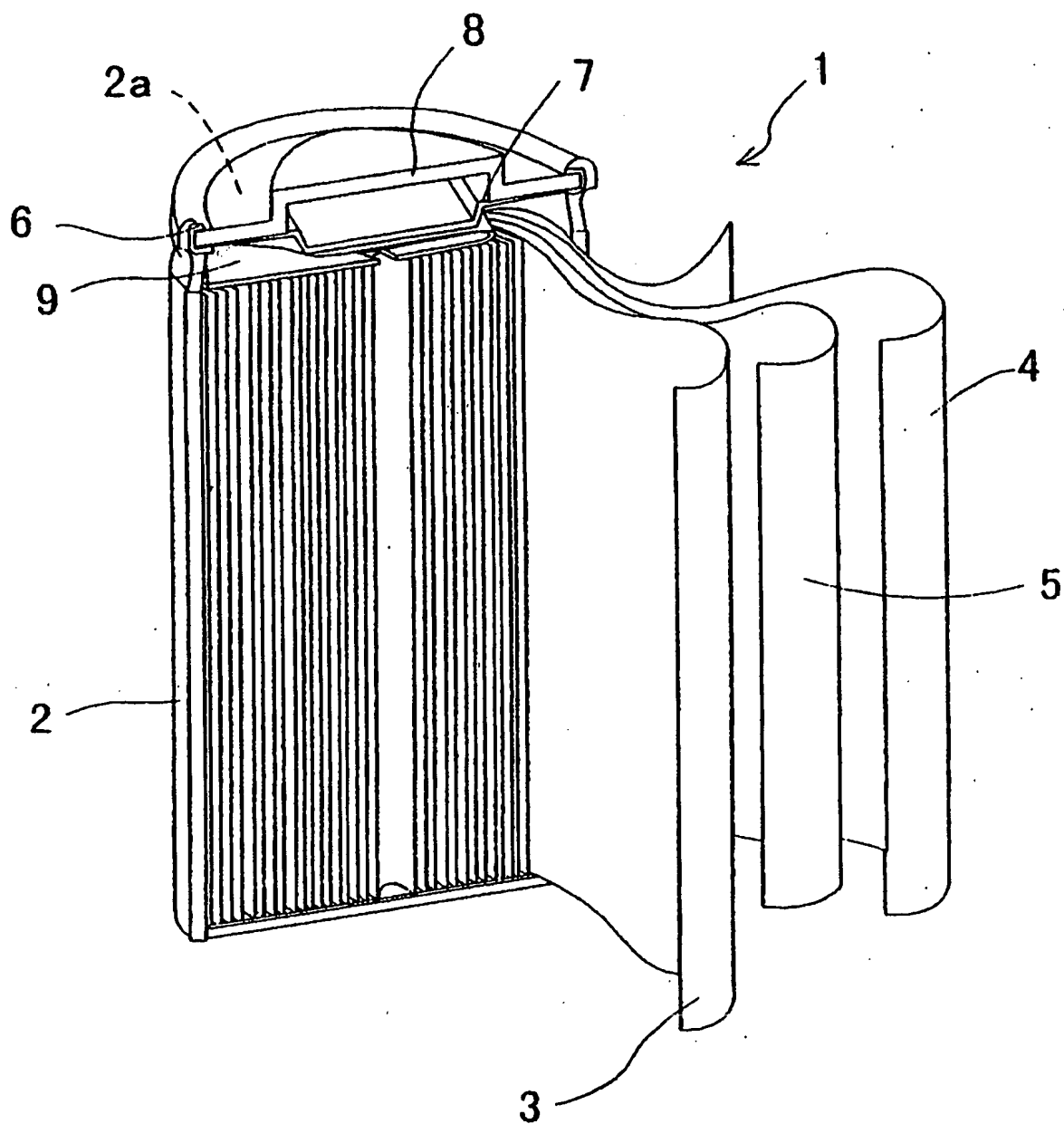
21. 前記水酸化ニッケルを主成分とする活物質に含まれる遷移金属元素の平均酸化数を2.03～2.4とした正極を用いて電池を製造することを特徴とする請求の範囲第6項

に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

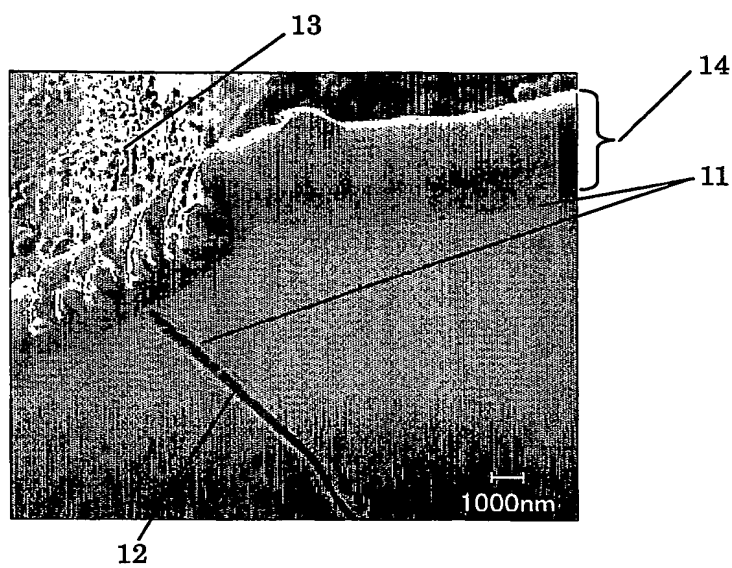
22. 前記水酸化ニッケルを主成分とする活物質を、酸化剤を用いて化学的に酸化するかあるいは電解により電気化学的に酸化することを特徴とする請求の範囲第20項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

23. 前記水酸化ニッケルを主成分とする活物質を、酸化剤を用いて化学的に酸化するかあるいは電解により電気化学的に酸化することを特徴とする請求の範囲第21項に記載の密閉型ニッケル水素蓄電池の製造方法。

【図 1】



【図 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/38, H01M10/30, H01M4/52, C22C19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/00-4/62, H01M10/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-309327 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), (Family: none)	1-23
A	JP 2000-299123 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), (Family: none)	1-23
A	JP 2000-17302 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), (Family: none)	1-23
A	JP 11-329423 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99), (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2004 (26.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000352

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-151967 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 18 June, 1993 (18.06.93), (Family: none)	1-23
A	JP 63-55857 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 March, 1988 (10.03.88), (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/38, H01M10/30, H01M4/52, C22C19/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/00-4/62, H01M10/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-309327 A (三洋電機株式会社) 200 2. 10. 23 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2000-299123 A (東芝電池株式会社) 200 0. 10. 24 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2000-17302 A (信越化学工業株式会社) 20 00. 01. 18 (ファミリーなし)	1-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 美香

4X

9271

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-329423 A (信越化学工業株式会社) 1999. 11. 30 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 5-151967 A (三洋電機株式会社) 1993. 06. 18 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 63-55857 A (松下電器産業株式会社) 1988. 03. 10 (ファミリーなし)	1-23

SPECIFICATION

SEALED TYPE NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERY, AND ITS PREPARATION PROCESS

5

ART FIELD

The present invention relates generally to a nickel-metal hydride battery and its preparation process, and more specifically to improvements in the high-rate discharge capability of its negative electrode.

10

BACKGROUND ART

In recent years, electric-powered equipments requiring high-current discharge, including electric cars and electric-powered tools, have increasingly grown. For power sources for such equipments, particular attention has now been directed to a sealed type nickel-metal hydride battery, because it provides a power source that is not only higher in the energy per unit volume and unit mass, but also environmentally cleaner, than nickel-cadmium or lead acid batteries. The nickel-metal hydride battery, because of allowing oxygen generated at a positive electrode upon overcharge to be absorbed in a negative electrode that contains hydrogen storing alloy powder, has another advantage of being more simplified in charge control mode, and in charge circuit as well, than lithium ion batteries.

However, one problem with nickel-metal hydride batteries is that their high-rate discharge capability is

inferior to that of nickel-cadmium batteries because the hydrogen storing alloy has a slow charge transfer on its surface. Another problem is that when the hydrogen storing alloy composed mainly of rare earth elements, nickel and other transition metal elements that absorb and desorb hydrogen is used immediately as an electrode, initial activation takes much time to make full use of discharge capability; several tens or, in some cases, several hundreds charge-discharge cycles are needed for activation.

To provide solutions to these problems, especially the slow activation problem of the hydrogen storing alloy powder, many proposals have been made of how to treat their surface. Patent publication 1 (JP(A) 7-73878, paragraph 0011 at page 3) discloses a surface treatment method using an acidic aqueous solution having a pH value of 0.5 to 3.5. This method may make improvements in the activity of a hydrogen storing alloy by acid treatment, yet it is less effective. This is because the acid allows the rare earth element to dissolve out to form a surface layer containing more Ni than does the matrix component of the hydrogen storing alloy (hereinafter called the Ni-rich layer), but then Ni itself dissolves in the acidic aqueous solution and the ensuring Ni dissolves out, resulting in a failure in keeping the Ni-rich layer thick.

Patent publication 2 (JP(A) 2002-256301, paragraph 0009 at page 3) teaches a method in which a hydrogen storing alloy is immersed at 90°C or higher in an aqueous

solution containing 30 to 80% by weight of sodium hydroxide. With the use of such a method employing an alkaline aqueous solution, the activity of the hydrogen storing alloy may be improved; however, that method is less effective when applied to an alloy having a large particle size. This is because the alloy having a large particle size has a small specific surface area, and so a thickness larger than could be possible with an alloy having a small particle size is needed to ensure a Ni-rich layer accounting for a part of the alloy. With a Ni-rich layer of constant or larger thickness formed by the alkali treatment, however, the rate of formation of the Ni-rich layer slows down, leading to the inability to form a sufficient Ni-rich layer working as a reaction site. Moreover, the alkali forms a rare earth hydroxide or the like, which in turn covers the surface of the alloy powder, causing conductivity drops, and deterioration of high-rate discharge.

Patent publication 3 (JP(A) 9-7591, paragraphs 0017 to 0018 at page 3) and patent publication 4 (JP(A) 9-171821, paragraph 0007 at page 2) disclose a preparation process of hydrogen storing powder formed Ni-rich layer having a thickness of 50 to 200 nm wherein hydrogen storing powder is immersed in an alkali solution, and then immersed in a dilute acid solution, and a method in which hydrogen storing alloy powder is treated with an alkaline aqueous solution and then with an acidic aqueous solution, respectively. With the use of the process or method in

which the alloy powder is treated with the alkali aqueous solution and then with the acid, the aforesaid rare earth hydroxide or the like formed upon the alkali treatment may be removed. However, it is less effective with alloy powder having a large particle size as is the case with the application of alkali treatment alone. Patent publication 5 comes up with the provision of a nickel coating layer on the surface of, and in cracks within, a hydrogen storing alloy as by electroless plating. The nickel coating layer set forth in patent publication 5 contains pure nickel or a small amount of P as sharply opposed to the nickel-rich layer of the invention that contains elements other than nickel that forms the hydrogen storing alloy, for instance, rare earth elements and transition metal elements such as cobalt, and so is quite different in composition than the aforesaid nickel-rich layer. In addition, the nickel coating layer set forth in patent publication 5 (JP(A) 2002-309327, paragraphs 0011 to 0013 at page 3) has an effect on prevention of the hydrogen storing alloy from dissolving in an alkaline electrolyte; that is, it does not make any contribution to the high-rate discharge capability of a nickel-metal hydride battery.

25

DISCLOSURE OF THE INVENTION

SUBJECT MATTER OF THE INVENTION

Having been accomplished to provide a solution to the aforesaid problems, the present invention has for the

first object the provision of a sealed type nickel-metal hydride battery that is improved in terms of both high-rate charge-discharge capability and charge-discharge cycle performance. The second object of the invention is to provide a process that enables such a sealed type storage battery to be easily prepared at low costs. The third object of the invention is to provide hydrogen storing alloy powder having improved high-rate charge-discharge capability, which, even upon contact with air, are free of any risk of catching fire and kept back against inactivation.

HOW TO ACHIEVE THE SUBJECT MATTER

To put the above subject matter to practice, we have made study after study. Consequently, we have now surprisingly found that a battery having improved high-rate discharge capability and excellent cycle life characteristics in combination is obtainable by locating a Ni-rich layer on a surface layer of, and in, a hydrogen storing alloy powder at a specific thickness and specifying the value of mass saturation magnetization, and arrived successfully at the invention. Here, the value of "mass saturation magnetization" is supposed to be determined by measuring a precisely weighed 0.3 gram of a hydrogen storing alloy powder sample filled in a sample holder with the application of a magnetic field of 5 kOe thereto, using a vibrating sample type magnetometer (Model BHV-30) made by Riken Denshi Co. Ltd.).

Referring to how to treat the hydrogen storing alloy powder according to the invention, hydrogen is absorbed in the alloy powder, as will be described later, to form therein cracks that open at the surface of the alloy powder. Then, the alloy powder is preferably immersed in a hot aqueous solution of NaOH. By that immersion, a Ni-rich layer of 50 to 400 nm in thickness is formed on the surface of the alloy powder, and a Ni-rich layer is formed as well on a surface (hereinafter referred to as the cracks surface) of the alloy powder newly formed by having that cracks. When charge-discharge cycles are carried out with a battery with a built-in hydrogen storing alloy that has not been subjected to the aforesaid treatment, too, there are cracks formed in the hydrogen storing alloy. With the untreated alloy, however, any Ni-rich layer having a large thickness as in the case with the treated one is not formed. Moreover, there is no striking effect on improvements in the high-rate discharge capability as contemplated herein.

When the hydrogen storing alloy powder is treated according to the invention, it is preferable that, as described later, the hydrogen storing alloy powder is treated using a specific treating solution, and then hydrogen is desorbed from them in a specific way. This ensures that the Ni-rich layer is formed in a ready way yet at low costs. More specifically, the treatment of the hydrogen storing alloy powder with a specific treating solution ensures that the Ni-rich layer is formed within a

short time while the hydroxide of the rare earth formed at the treating step is readily removable. Further, it is possible to largely reduce the amount of costly hydrogen peroxide used for desorption of hydrogen. Furthermore, 5 the hydrogen storing alloy is partially oxidized at a specific temperature in the final treating step. This ensures that the post-treatment hydrogen storing alloy powder is free of any risk of catching fire even upon contact with air, and kept back against inactivation as 10 well.

To put the above subject matter to practice, the present invention is embodied as follows. However, it is noted that some action mechanisms have yet to be clarified and whether they make sense or not has no limitation on 15 the invention.

(1) A sealed type nickel-metal hydride battery, comprising a positive electrode comprising an active material composed mainly of nickel hydroxide, a negative electrode comprising a hydrogen storing alloy powder 20 composed mainly of rare earth elements, nickel and transition metal elements that absorb and desorb hydrogen, and an electrolyte composed mainly of an aqueous solution of an alkaline metal hydroxide, wherein:

a layer that contains more nickel than does a matrix 25 component and has a thickness of 50 nm to 400 nm inclusive is located on a surface of said hydrogen storing alloy powder, and layers that contain more nickel than does a matrix component are located on a surface of cracks that

open at the surface of said hydrogen storing alloy powder.

(2) The sealed type nickel-metal hydride battery according to (1) above, wherein said hydrogen storing alloy powder has a mass saturation magnetization of 2.5 to 9 emu/g.

(3) The sealed type nickel-metal hydride battery according to (1) or (2) above, wherein said hydrogen storing alloy powder contains magnetic nickel in an amount of 0.5 to 1.9 mmol per gram.

(4) The sealed type nickel-metal hydride battery according to any one of (1) to (3) above, wherein the cracks in said hydrogen storing alloy powder is formed by absorption of hydrogen into the alloy powder, and the hydrogen storing powder with cracks formed therein is treated with an alkaline aqueous solution, whereby the layer that contains more nickel than does the matrix component is formed.

(5) The sealed type nickel-metal hydride battery according to any one of (1) to (4) above, wherein said hydrogen storing alloy further contains one or two or more metals selected from the group consisting of erbium, yttrium, and ytterbium.

(6) A process of preparing the sealed type nickel-metal hydride battery according to any one of (1) to (5) above, comprising:

a first step of absorbing hydrogen in said hydrogen storing alloy powder composed mainly of rare earth elements, nickel and transition metal elements, thereby to

form cracks therein,

a second step of treating the surface of the hydrogen storing powder and portions of the cracks that open at the surface of the alloy powder with an alkaline aqueous solution,

a third step of removing ions and hydroxides generated by treatment at the second step and composed mainly of the rare earth elements,

a fourth step of desorbing hydrogen out of the alloy powder, and

a fifth step of partially oxidizing the alloy powder by air.

(7) The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to (6) above, wherein said cracks are formed by absorbing hydrogen in the said hydrogen storing alloy powder in an amount of 5% or more of an hydrogen absorption amount of the alloy powder.

(8) The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to (6) or (7) above, wherein said alkaline aqueous solution is an aqueous solution of sodium hydroxide having a specific gravity of 1.3 to 1.5 at 20°C, and the treatment at the second step is carried out at a temperature of 100°C to a boiling point of said aqueous solution for 30 minutes to 10 hours.

(9) The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to any one of (6) to (8), wherein at the step of removing the ions and hydroxides

generated by the treatment at the second step and composed mainly of the rare earth elements, the hydroxide is dissolved and ionized using an acid, whereby the ion composed mainly of the rare earth elements are separated
5 from the hydrogen storing alloy powder by means of filtration.

(10) The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to any one of (6) to (9) above, wherein at the step of desorbing hydrogen out of
10 said alloy powder, hydrogen is desorbed out of the alloy powder by treating with warm water having a temperature of 80°C or higher and a pH of 9 or less, and hydrogen peroxide solution is added as an oxidizing agent to the alloy powder at 45°C or lower.

15 (11) The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to any one of (6) to (10) above, wherein at the step of partially oxidizing said alloy powder by air, the alloy powder is partially oxidized by air having a temperature of 60 to 90°C.

20 (12) A process of preparing the sealed type nickel-metal hydride battery according to any one of (1) to (5), wherein the battery is prepared using a positive electrode in which the transition metal elements contained in said active material composed mainly of nickel hydroxide has an
25 average oxidation number of 2.03 to 2.4.

(13) The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to (12) above, wherein said

active material composed mainly of nickel hydroxide is chemically oxidized with an oxidizing agent or electrochemically oxidized by electrolysis.

5

ADVANTAGES OF THE INVENTION

According to the invention recited in claims 1 to 5, a sealed type nickel-metal hydride battery that has improved high-rate discharge capability and excellent cycle performance as well can be provided, thereby
10 overcoming the demerits of this type of conventional nickel-metal hydride batteries. Thus, the invention would meet the demands for applications needing high-current performance such as electric cars and electric-powered tools, contributing to society.

15 According to the invention recited in claims 6 and 7, provision can be made of a sealed type nickel-metal hydride battery that is activated within a short time yet with an increased service life and improved high-rate discharge capability as well, even when an alloy of
20 improved corrosion resistance is used with a view to seeking particularly improved cycle performance. Thus, the invention would help improve the performance of equipment with which that storage battery is used, increasing the range of its use.

25 According to the invention recited in claims 8 and 9, there can be provided a process for efficient preparation of a sealed type nickel-metal hydride battery that, as described above, possesses improved high-rate discharge

capability and satisfactory cycle performance as well.

According to the invention recited in claims 10 and 11, the first step can be carried out in a readily and precisely controllable way to achieve the advantages of claims 8 and 9.

According to the invention recited in claims 12 and 13, the second step can be carried out at low costs and within a short time to achieve the advantages of claims 8 and 9.

According to the invention recited in claims 14 and 15, the third step capable of obtaining a battery excellent in high-rate discharge capability in particular can be provided together with the advantages of claims 8 and 9.

According to the inventions recited in claims 16 and 17 as well as claims 18 and 19, provision can be made of a process for the preparation of a sealed type nickel-metal hydride battery that efficiently possesses the aforesaid performance without ever using system-polluting chemicals at the fourth and fifth steps.

According to the invention recited in claims 20 to 23, the sealed type nickel-metal hydride battery recited in claims 1 to 7 can be improved in terms of discharge capacity and cycle performance.

25

BRIEF EXPLANATION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is illustrative in section of part of the sealed type nickel-metal hydride battery that is one

embodiment of the invention.

Fig. 2 is a photograph that shows an enlarged section of a hydrogen storing alloy applied to the sealed type nickel-metal hydride battery according to the
5 invention.

EXPLANATION OF THE REFERENCE NUMERALS

Reference numeral 1 stands for a sealed type nickel-metal hydride battery, 2 a positive electrode, 4 a
10 negative electrode, 5 a separator, 11 a nickel-rich layer, and 12 cracks.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

Through analyses of high-rate discharge resistance
15 components in sealed type nickel-metal hydride batteries, we have ascertained that the negative electrode accounts for a substantial portion of resistance upon high-rate discharge. Then, we have made studies of surface treatments for hydrogen storing alloys to improve a charge
20 transfer rate at the alloy surface of a negative electrode upon high-rate discharge, finding out that unexpectedly high-rate discharge performance is achievable by use of an alloy having specific structure. That is, we have discovered that much more improved high-rate discharge
25 capability is achievable when hydrogen is absorbed in a hydrogen storing alloy in an amount of at least 5% of its hydrogen absorption amount to form fine cracks in the alloy powder, and the said Ni-rich layers are then formed

on the alloy surface and the surfaces of cracks that open at with that alloy powder surface, using an alkaline aqueous solution.

Especially when the Ni-rich layer formed on the surface of hydrogen storing alloy powder has a thickness of 50 nm to 400 nm inclusive, preferably 170 nm to 400 nm inclusive, and the hydrogen storing alloy powder has a mass saturation magnetization in the range of 2.5 to 9 emu/g, preferably 4 to 9 emu/g and a magnetic nickel content of 0.5 to 1.9 mmol/g, the high-rate discharge capability of the battery is found to be much more improved. When the Ni-rich layer located on the surface of the hydrogen storing alloy powder had a thickness of less than 50 nm, there was no improvement in the high-rate discharge capability, and at greater than 400 nm there was a cycle life performance drop, although some improvements were observed in high-rate discharge.

Likewise, when the mass saturation magnetization was less than 2.5 emu/g and the magnetic nickel content was less than 0.5 mmol/g, there was a high-rate discharge capability drop, and when the mass saturation magnetization exceeded 9 emu/g and the magnetic nickel content exceeded 1.9 mmol/g, there was the alloy capacity drop. The high-rate discharge capability is not merely determined by the area or amount of the Ni-rich layer that is a discharge reaction site; it is heavily affected by a site where the Ni-rich layer is found, and the Ni-rich layer formed on the surface of the cracks formed in the

powder has a striking effect on it. Preferably but not exclusively, the Ni-rich layer formed on the cracks surface has a thickness that is equal to, or at most twice as large as, that of the Ni-rich layer located on the powder surface.

Although the action and effect of the Ni-rich layer located on the cracks surface have yet to be clarified, a possible reason for them could be that with an alloy powder having no crack therein and no nickel-rich layer on the surface thereof, hydrogen must migrate a long distance in the alloy for a hydrogen desorption reaction at the alloy surface upon discharge, whereas with an alloy having a nickel-rich layer therein, hydrogen moves to the nickel-rich layer in the alloy, and then moves to an alloy surface portion at a much faster speed through the nickel-rich layer in the alloy than through the alloy.

Usually, a hydrogen storing alloy with erbium, yttrium and ytterbium added thereto as corrosion preventives is less likely to have activity improved by ordinary surface treatment, because its activation is particularly slow. With the aforesaid treatment, however, it has been found that activation proceeds at a speed twice to triple as fast as usual. A possible reason for this could be that the alloy whose surface activation is less susceptible to proceed has a large activation site by the formation of cracks, and the provision of the nickel-rich layer on the surfaces of the cracks makes the migration of hydrogen from within the alloy to its surface

portion faster as compared to cracks-free alloy, resulting in some considerable improvements in electrode performance.

The hydrogen storing alloy composed as described above is prepared by pressurizing a hydrogen storing alloy in hydrogen gas to allow hydrogen in at least 5% of the hydrogen absorption amount of the alloy to be contained therein in a gas phase for cracking. Alternatively, the alloy could be corroded by an alkaline aqueous solution to generate hydrogen in an amount of at least 5% as mentioned above, which is in turn absorbed in the corroded alloy under atmospheric pressure. Absorption of hydrogen in an amount of 30% or more is preferable because high-rate discharge capability is much more improved probably by the formation of more cracks.

Surface treatment of the alloy with the alkaline aqueous solution causes rare earths such as lanthanum to dissolve out of the alloy surface, forming rare earth ions and their hydroxides. If, at this time, at least 5% of hydrogen is contained in the hydrogen storing alloy, it is then possible to largely reduce the dissolution of Ni and Co because they are not at the dissolution potential. For this reason, the Ni-rich layer is formed with high-rate, and sufficient activity is obtained with the minimum immersion treatment at the minimum Ni-rich layer thickness, minimizing capacity reductions due to the flowing of the rare earths out of the alloy. If, in this case, the powder is fabricated into a storage battery electrode with oxide and hydroxide products remaining around them, there

is then an increased electric resistance of the powder, leading to a high-rate discharge capability drop. Thus, it is desired to remove such rare earth compounds.

The alkaline aqueous solution for the treatment, aqueous solutions of alkaline metal hydroxides such as KOH, NaOH and LiOH are preferably employed alone or in admixture of two or more, because their composition ratio is so similar to that of an electrolyte of the battery. Then, the alloy powder is fabricated into a battery, there is no dissolution of new elements, which substantially keeps the alloy against corrosion. NaOH has an advantage of making the treating time shorter, because its corrosion rate for the alloy surface is at least twice faster than that of LiOH or KOH.

Higher NaOH concentrations are preferable, because the corrosion speed is then so faster that there can be a reduced treating time at a specific gravity of 1.3 or more as measured at 20°C. At a specific gravity exceeding 1.5, however, crystals precipitate at normal temperature, rendering the alloy hard to handle, and so a specific gravity of 1.5 or less is preferable.

The treating temperature is preferably 100°C or higher, at which the treating speed is drastically improved. At a temperature higher than the boiling point of the treating solution, however, the reaction rate is too high for control, and there is a facility problem as well. Thus, the treating temperature should preferably be

lower than that boiling point.

The treating time is preferably 30 minutes or longer, because too short a time renders the formation of the Ni-rich layer less than satisfactory. However, a treating
5 time of 10 hours or longer means that the process lingers, and may cause too much Ni-rich layer to be formed although depending on the concentration of the treating solution, leading to a battery capacity reduction. Thus, the treating time should preferably be 10 hours or less.

10 Removal of rare earth impurities is achievable by a method making use of a precipitating rate difference of the said impurities and the alloy powder in the aqueous solution wherein, for instance, running water is flowed from a lower portion of an agitation tank with alloy
15 particles placed therein to remove hard-to-precipitate rare earth compounds with the running water, and a method making use of a particle size difference wherein, for instance, rare earth compounds smaller in particle size than the alloy particles are filtered out. However, both
20 methods involve complicated steps and so are of poor efficiency. It is therefore preferable to rely upon a method for filtering out rare earth compounds while they are dissolved in a dilute acid such as hydrochloric acid or acetic acid, and particular preference is given to
25 hydrochloric acid by virtue of its inexpensiveness and handleability.

The post-treatment alloy, because of containing hydrogen, has a risk of generating heat and catching fire

in the atmosphere upon its forming into an electrode. For this reason, it is preferable to desorb hydrogen out of the alloy. Desorption of hydrogen out of the alloy may be achieved by oxidization of the alloy using oxidizing agents such as an aqueous solution of H_2O_2 . However, the use of such chemicals in large amounts is not favorable because of their high price. It is thus preferable to pre-treat the alloy by exposing it to warm water of $80^\circ C$ or higher and a pH of 9 or less in particular, because much of hydrogen contained in the alloy can be desorbed out of it in an efficient, inexpensive and safe way. Although any desired oxidizing agent may be used for the post-treatment, yet it is preferable to use hydrogen peroxide because its decomposition product does not contain impurities that render alloy performance worse. These oxidizing agents decrease in efficiency at $45^\circ C$ or higher because upon contact with the Ni-rich layer on the alloy, they give out oxygen gas, coming off self-decomposition. For the oxidizing agents, it is preferable to cool them down to lower than $45^\circ C$ because of their efficient reaction with hydrogen in the alloy.

The alloy decreases in activity upon oxidization by air. As the alloy is stored in a hydrous state, it becomes alkaline as a result of dissolution of rare earths in the alloy. Subsequently, its corrosion goes to such a point that when the alloy is formed into an electrode, there is an extremely capacity drop. A problem with alloy

powder that is not oxidized at the surface as by vacuum drying is that due to too high an activity, it is likely to catch fire in the atmosphere, causing a catch-fire accident during transportation or alloy feeding at the processing step. It is thus preferable to partially oxidize the alloy with an air of 60°C to 90°C, because although the surface of the alloy is oxidized, the drop of high-rate discharge capability is limited. A possible reason for this could be that the oxide film formed on the alloy surface is so thin that it can be re-reduced or peel off in the activation operation of a battery after assembled.

If such operations as described above are carried out, it is then possible to obtain powder of a negative electrode-dedicated hydrogen storing alloy that does not suffer from capacity drops during long-term storage, has no risk of catching fire during storage, handling or the like, and possesses safe, excellent high-rate discharge capability.

Some embodiments of the invention are now explained at great length.

However, it is noted that the invention is by no means limited to the following embodiments.

The sealed type nickel-metal hydride battery according to the invention is built up of a positive electrode comprising nickel hydroxide as a major constituent, a negative electrode comprising a hydrogen

storing alloy powder as a major constituent, and an alkaline electrolysis solution containing an alkaline metal hydroxide in a water solvent, generally with a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode. Fig. 1 is illustrative in section of a typical inventive storage battery in which the positive and negative electrodes are wound up with the separator interposed between them. In Fig. 1, reference numeral 1 represents a sealed type nickel-metal hydride battery, 2 an outer casing of the battery, 2a an upper opening, 3 a positive electrode, 4 a negative electrode, 5 a separator, 6 an insulating gasket, 7 a sealing sheet, 8 a positive terminal, and 9 a collector.

While nickel hydroxide with zinc hydroxide and cobalt hydroxide added to it may be used for a positive electrode active material, it is preferable to use a nickel hydroxide-based composite hydroxide obtained by uniform dispersion of these compounds by coprecipitation. To give electric conductivity to the positive electrode, powder of cobalt hydroxide or cobalt oxide may be mixed with, and added to, that nickel hydroxide-based composite hydroxide, or that nickel hydroxide-based composite hydroxide may be coated with cobalt hydroxide. In this case to oxidize the cobalt which is contained the said cobalt hydroxide or cobalt oxide with oxygen or oxygen-containing gas is effective for preventing formation of discharge reserve. Also to oxidize not only the said cobalt but also a part of nickel which is contained the

said nickel hydroxide-based composite hydroxide using an oxidizing agent such as $K_2S_2O_8$ or hypochlorous acid is effective too. Alternatively, the nickel hydroxide-based composite hydroxide coated with a layer of cobalt hydroxide may be filled in a porous substrate into an electrode, in which the cobalt and a part of the nickel are then electrochemically oxidized in an alkaline electrolyte. If the prevention of formation of discharge reserve by chemical or electrochemical oxidization of the nickel hydroxide-based composite hydroxide coated with the layer of cobalt hydroxide (hereinafter called the positive electrode active material particles) is used in combination with the negative electrode comprising the hydrogen storing alloy with the Ni-rich layers formed on the surface of the aforesaid powder and the surface of cracks, it is then possible to make further improvements in battery capacity and cycle performance. The transition metal element contained in the positive electrode active material particles (nickel and cobalt in the case of particles containing nickel hydroxide, zinc hydroxide and cobalt hydroxide) should preferably have an average oxidation number of 2.04 to 2.4. When nickel and cobalt have an average oxidation number of less than 2.04, there is no effect whatsoever on the prevention of formation of discharge reserve.

Exceeding the average oxidation number of 2.4 is not preferable because the effect on the prevention of formation of discharge reserve that is observed in the

average oxidation number range of 2.04 to 2.4 is not obtained at all, rendering discharge capacity worse.

To boost up the oxygen overvoltage at the positive electrode thereby improving discharge efficiency, it is
5 further effective to add oxides or hydroxides of rare earths such as Y and Yb to the positive electrode.

No special limitation is imposed on the composition of the hydrogen storing alloy that is the major constituent of the negative electrode active material,
10 insofar as it is an alloy that is capable of absorbing hydrogen and generally called an AB_2 or AB_5 type alloy. Particular preference is given to an AB_5 type alloy $MmNi_5$ (Mm is a mixture of rare earth elements), in which a part of Ni is substituted by Co, Mn, Al, Cu or the like,
15 because of having excellent charge-discharge cycle life characteristics and high discharge capacity. Yttrium, ytterbium and erbium as well as oxides or hydroxides of gadolinium and cerium may be added to the hydrogen storing alloy as corrosion preventives, or these elements in the
20 form of metals may be previously contained in the hydrogen storing alloy.

The powder of the positive electrode active material, and the powder of the negative electrode active material should preferably have a mean particle size of 50 μm or
25 less. Especially for the powder of the hydrogen storing alloy that is the negative electrode active material, it is preferable to have a mean particle size of as small as

40 μm or less so as to improve the output of the sealed type nickel-metal hydride battery; however, it is desirable to have a mean particle size of 20 μm or more so as to obtain an increased cycle life. When the Ni-rich layer of 50 nm to 400 nm inclusive in thickness is located on the surface of the alloy according to the invention and the Ni-rich layer is located along the cracks open at that surface as well, the hydrogen storing alloy should more preferably have a mean particle size of 30 μm to 50 μm , because improved high-rate discharge capability is obtainable even at large particle sizes.

To obtain powder of given shape, a variety of grinding machines and classifiers could be used. For instance, use could be made of mortars, ball mills, sand mills, vibration ball mills, planetary ball mills, jet mills, counter jet mills, and cyclonic jet mills. For grinding, wet grinding could be carried out using water or an aqueous solution of alkaline metal hydroxides. Sieves, pneumatic classifiers, etc. could not exclusively be used for classification that could be carried out wet or dry, if required.

While detailed accounts have been given of the positive and negative electrode active materials that are the major constituents of the positive and negative electrodes, it is understood that other subordinate constituents such as electrical conducting agents, binders, viscosity increasers and fillers could be contained in the

positive and negative electrodes.

Any desired electrical conducting material could be used for the electrical conducting agent, insofar as it has no adverse influence on battery performance. For instance, use could usually be made of natural graphite such as scaly graphite and earth graphite, artificial graphite, carbon black, acetylene black, kitchen black, carbon whiskers, carbon fibers, gas phase-grown carbon, metal (e.g., copper, nickel, gold) powders and metal fibers that could be used alone or in admixture.

Of those conducting agents, acetylene black is desired in consideration of electron conductivity and coat capability. The conducting agent is preferably used in an amount of 0.1% by weight to 10% by weight relative to the total weight of the positive or negative electrode. More preferably, acetylene black should be pulverized to ultra-fine particles of 0.1 to 0.5 μm for use, because of the ability to reduce the necessary amount of carbon. Mixing of the conducting agent is carried out by physical mixing means, ideally homogeneous mixing means. To this end, powder mixers such as V-type mixers, S-type mixers, automated mortars and planetary ball mills could be used dry or wet.

Usually for the binder, use could be made of thermoplastic resins such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polyethylene and polypropylene, and polymers having rubbery elasticity such as ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), sulfonated EPDM, styrene-butadiene

rubber (SBR) and fluororubber which could be used alone or in admixture of two or more. The binder is preferably used in an amount of 0.1 to 3% by weight relative to the total weight of the positive or negative electrode.

5 Usually for the viscosity increaser, use could be made of polysaccharides such as carboxymethylcellulose and methyl cellulose which could be used alone or in admixture of two or more. The viscosity increaser is preferably used in an amount of 0.1 to 3% by weight relative to the
10 total weight of the positive or negative electrode.

 For the filler, any desired filler material could be used insofar as it has no adverse influence on battery performance. Usually, olefinic polymers such as polypropylene and polyethylene, carbon, etc. could be used.
15 The filler is preferably used in an amount of 5% by weight or less relative to the total weight of the positive or negative electrode.

 Preferably, the positive electrode, and the negative electrode is prepared by mixing together the active
20 material, conducting agent and binder in water or an organic solvent such as alcohol or toluene, and then coating the obtained mixture on a collector that will be detailed later, finally followed by drying. For instance, the mixture is preferably coated on the collector into any
25 desired shape having any desired thickness, preferably but not exclusively, by means of roller coating such as applicator roller coating, screen coating, doctor blade coating, spin coating, and bar coater coating.

No particular limitation is imposed on the collector for the positive electrode, insofar as it is made up of an electron conductor having no adverse influence of the assembled battery. For instance, nickel sheets or nickel-plated steel sheets are preferably used. Besides, foamed materials, formed fiber bundles and three-dimensional pit-and-projection materials as well as two-dimensional materials such as punched steel sheets are usable. By way of example but not by way of limitation, the collector has a thickness of 5 to 700 μm . Of those collectors, it is preferable to use a collector for the positive electrode, in which Ni improved in terms of corrosion resistance to alkalis and resistance to oxidization is formed into a foamed porous structure having good collector capability.

For the collector for the negative electrode, it is preferable to use a porous sheet obtained by punching out an iron or steel foil or sheet of good conductivity and Ni-plating the foil or sheet so as to improve resistance to reduction. It is then preferable that the pores created by the punching of the steel sheet have a diameter of 1.7 mm or less and the collector has an aperture ratio of 40% or greater, thereby improving the adhesion of the negative electrode active material to the collector even when a smaller amount of binder is used. Not only fired carbon fibers and conductive polymers but also Ni powder, carbon, platinum or the like could be deposited onto the surface of the nickel in the collector for the purpose of improving adhesion, conductivity and resistance to

oxidization. These materials could be oxidized on their surfaces.

For the separator for the sealed type nickel-hydrogen batteries, known porous films or unwoven fabrics having excellent high-rate discharge capability could be used alone or in combination. The separator, for instance, could be formed of a polyolefinic resin represented by polyethylene or polypropylene, and nylon. In consideration of strength and gas permeability, the separator has a porosity of preferably 80% by volume or less, and in view of charge-discharge capability, the porosity is preferably 20% by volume or greater. The separator is also preferably subjected to hydrophilic treatment. For instance, the surface of the polyolefinic resin fibers such as polyethylene fibers could be subjected to graft polymerization treatment with hydrophilic groups, sulfonation treatment, corona treatment or PVA treatment or, alternatively, sheets mixed with the fibers already subjected to those treatments could be used.

For the electrolyte, those generally proposed for application to alkaline batteries or the like are usable. By way of illustration but not by way of limitation, electrolytes obtained by dissolving a solute or solute mixture comprising hydroxides of potassium, sodium and lithium in a solvent water. As corrosion preventives for the alloy or additives for the purpose of improving overvoltage at the positive electrode, corrosion

resistance of the negative electrode and self-discharge, compounds of yttrium, ytterbium, erbium, calcium, sulfur, zinc and or the like could be added to the electrolyte solution, alone or in admixture of two or more.

5 Referring to the concentration of the electrolyte salt in the electrolyte, an aqueous solution containing 5 to 7 mol/l of potassium hydroxide and 0.5 to 0.8 mol/l of lithium hydroxide is preferable so as to ensure a battery having high battery performance.

10 Preferably, the sealed type nickel-metal hydride battery according to the invention is prepared by poring the electrolyte in a stack of the separator, positive electrode and negative electrode for such a storage battery before or after they are stacked together, and
15 finally sealing up the stack with an outer casing material. Referring here to a sealed type nickel-metal hydride battery in which element comprising a positive electrode stacked on a negative electrode with a sealed type nickel-metal hydride battery separator interposed between them is
20 rolled up, it is preferable to pour the electrolyte in the electric generation element before and after it is wound up. The electrolyte may be poured in the element at normal pressure; however, vacuum impregnation, pressurized impregnation or centrifugal impregnation, too, could be
25 used.

 The outer casing for the sealed type nickel-metal hydride battery could be formed of materials such as nickel-plated iron or stainless steel and polyolefinic

resins, or a composite material comprising them.

No particular limitation is placed on the makeup and configuration of the sealed type nickel-metal hydride battery; for instance, it could be configured in the form of a coin, button, prismatic or flat battery, all comprising a positive electrode, a negative electrode and a single- or double-layer separator, or a cylindrical or other battery comprising a positive electrode, a negative electrode and a separator, all in a roll form.

10

EXAMPLES

While the invention is now explained at great length with reference to examples, it is understood that the invention is not limited to what will be described below; testing methods, the positive electrode active material, negative electrode material, positive electrode, negative electrode, electrolyte and separator that form together a battery, battery configuration, etc. could be determined by choice.

20 Examples 1, 2, 3, 4, 5

Synthesis of nickel hydroxide particles

Ammonium sulfate and a caustic soda aqueous solution were added to an aqueous solution with nickel sulfate, zinc sulfate and cobalt sulfate dissolved therein in such a way that the hydroxide of each metal was at the mass ratio to be described later, thereby forming an ammine complex. While the reaction system was vigorously stirred, another caustic soda was added dropwise to it, and the

reaction bath was controlled at a temperature of $45 \pm 2^\circ\text{C}$ and a pH of 12 ± 0.2 to synthesize spherical high-density nickel hydroxide particles providing a core-layer matrix material, with the respective hydroxides being at a mass ratio of 93:5:2 for nickel, zinc and cobalt.

Provision of the surface layer on the surface of the
nickel hydroxide particle

The aforesaid high-density nickel hydroxide particles were charged in an alkaline aqueous solution controlled by caustic soda to a pH of 12 ± 0.2 . While that solution was agitated, an aqueous solution containing cobalt sulfate and ammonia at given concentrations was added dropwise to it. In the meantime, an aqueous solution of NaOH was optionally added dropwise to the reaction bath to hold it at a temperature of $45 \pm 2^\circ\text{C}$ and a pH of 12 ± 0.2 , thereby forming on the surface of the nickel hydroxide particle a surface layer composed of a Co-containing hydroxide mixture. The proportion of the surface layer in that hydroxide mixture was 7% by weight relative to the core-layer matrix material particles (hereinafter called the core layer).

Oxidization treatment of the positive electrode active
material particles

One hundred (100) grams of the nickel hydroxide particles having the surface layers composed of the aforesaid hydroxide mixture were charged and fully agitated in an aqueous solution of NaOH having a

concentration of 10% by weight at a temperature 60°C. Subsequently, 45 ml of a sodium hypochlorite solution (made by Wako Junyaku Kogyo Co. Ltd.) were added to the solution for a further 30-minute stirring. Active
5 material particles were filtered out, washed with water, and dried. Twenty (20) grams of an aqueous solution of NaOH having a concentration of 30% by weight at a temperature of 80°C with the obtained active material particles placed therein were held at a temperature of
10 80°C for 2 hours, whereupon the product was washed with water, and dried. The average oxidation number of the transition metal elements (Ni, Co) contained in the obtained active material particles were measured in a known way (wherein the active material particles react
15 with ammonium ferrous sulfate, followed by oxidation-reduction titration with potassium permanganate). As a result, the transition metal elements (Ni, Co) were found to have an average oxidation number of 2.15.

Preparation of the positive electrode plate

20 An aqueous solution of carboxymethylcellulose (CMC) was added to the aforesaid active material particles to make a paste consisting of the active material particles and CMC solute at a ratio of 99.5:0.5, which was then filled in a nickel foamed material of 450 g/m² (sold from
25 Sumitomo Electric Industries, Ltd. under the trade name of Nickel Cermet #8). Then, the foamed material was dried at 80°C and pressed to a given thickness to coat the surface

of that material with polytetrafluoroethylene, thereby making a nickel positive electrode plate having a width of 34 mm that includes a 1-mm coating-free portion, a length of 260 mm, and a capacity of 3,000 mAh.

5 Preparation of the negative electrode plate

First step

A hydrogen storing alloy powder having a particle size of 35 μm and an AB_5 type rare earth $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}$ (Mm: Mischmetal composed mixture of
10 rare earth elements) composition were placed in a sealed vessel with a hydrogen atmosphere prevailing in it, in which it was let alone at 45°C for 2 hours to absorb hydrogen in that alloy. In this case, the internal hydrogen pressure of the sealed vessel
15 was set at the pressures equal to the hydrogen equilibrium pressures of the hydrogen storing alloy that absorbed hydrogen in amounts of 5%, 10%, 20%, 30%, and 50%. After pressurization, the alloy powder is removed to obtain 5 hydrogen storing alloy powder that absorbed hydrogen in
20 the amounts of 5 to 50%. The term "hydrogen absorption amount" referred herein is defined as the amount of hydrogen absorbed, H/M (the number of hydrogen atoms per metal atom), in a reference atmosphere at a temperature of 60°C and an equilibrium hydrogen pressure of 1 MPa. For
25 instance, that an alloy has a hydrogen absorption amount of 50% means that the alloy absorbs hydrogen in an amount of 50% of the absorption amount in the aforesaid reference

Second step

An alkaline aqueous solution was applied to the alloy to treat the alloy surface and fine cracks in the alloy. More specifically, after the hydrogen storing
5 treatment, the alloy powder is immersed in an aqueous solution of NaOH having a specific gravity of 1.1 to 1.5 at 20°C for 30 minutes to 10 hours at 80°C to the boiling temperature. Detailed conditions for the treatment such as NaOH concentration, temperature and time will be given
10 later.

Third step

After that, the content was filtered out under pressure, and then washed with water until a pH of 10 or less was obtained. Thereafter, dilute hydrochloric acid
15 was added to the product to dissolve rare earth hydroxides, etc. therein, followed by filtration under pressure.

Fourth step

After that, hydrogen desorption was carried out using 80°C warm water. The warm water was removed from the
20 product by filtration under pressure, and the product was washed with water. Then, a 4% hydrogen peroxide solution was added to the product in an amount equal to the weight of the alloy while stirring was carried out in water for oxidization. Finally, filtration and drying gave a
25 hydrogen storing alloy for the electrode.

Investigation of the magnetic nickel content

A magnetic field of 5 kOe was applied to a precisely

weighed 3 g of the post-treatment hydrogen storing alloy powder sample to measure its mass saturation magnetization using a vibration sample type magnetometer (Model BHV-30 made by Riken Denshi Co., Ltd.). On the other hand, a
5 section of the alloy powder was observed under a transmission electron microscope to measure the thickness of the nickel-rich layers on the powder surface and the cracks in the powder. At the same time, the composition ratio of nickel and cobalt in intermediate portions of the
10 nickel-rich layers in the thickness direction was measured to determine, from the mass saturation magnetization of cobalt and nickel, what relations were between the mass and the mass saturation magnetization of cobalt and nickel in a state where cobalt and nickel were mixed together at
15 the same ratio as the aforesaid composition ratio, thereby making a calibration curve. By checking the mass saturation magnetization of the aforesaid sample against that calibration curve, the amount of magnetic nickel was determined.

20 Electrode preparation

The thus obtained alloy powder and a styrene-butadiene copolymer emulsion were mixed together at a dry-basis weight ratio of 99.35:0.65, and the mixture was dispersed in water into a paste, which was in turn coated
25 by a blade coater on a punched steel sheet obtained by nickel plating of iron, dried at 80°C, and pressed into a given thickness to obtain a hydrogen storing alloy

negative electrode plate having a width of 34 mm that included a 1-mm coating-free portion, a length of 260 mm, and a capacity of 4,800 mAh.

Testing battery preparation

5 Fig. 1 is illustrative in section of part of a testing battery 1. A hydrogen storing alloy negative electrode sheet 4, a 120- μ m thick unwoven fabric separator 5 composed of sulfonated polypropylene fibers and a nickel electrode plate 3 were assembled together and rolled up
10 into an element . A positive electrode collector terminal 9 was joined to the end face of a positive electrode substrate extending from the upper end face of the rolled-up element, and a negative electrode collector terminal (not shown) was joined to the lower end face of the
15 rolled-up element and then inserted into a metallic battery casing 2 to join the negative electrode collector terminal to the inside bottom surface of the battery casing 2. An alkaline electrolysis solution, in which 0.8 mol/l of lithium hydroxide was dissolved in 6.8 mol/l of
20 an aqueous solution of potassium hydroxide, was poured in the battery casing. Then, a metallic lid 8 having a sealing sheet 7 and a vent plug (not shown) having an opening pressure of 2.4 MPa was positioned on an upper opening 2a in the battery casing 2 via a gasket 6, and
25 crimp sealed to prepare a subC sealed type nickel-metal hydride battery 1. It is here noted that electrical connection was made to the lid 8 that was a combined positive electrode collector terminal 9 and positive

electrode terminal via the sealing sheet 7.

Preparation, and formation of the testing battery

After a 12-hour storage at 40°C, this battery was charged to 600 mAh at 0.02 ItA, and then at 0.1 ItA for a further 12 hours. Furthermore, the battery was discharged to 1 V at 0.2 ItA, followed by a 12-hour charge at 0.1 ItA and a discharge to 1 V at 0.2 ItA. This operation was repeated four times.

The alloys that, at the first step, absorbed hydrogen at 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50% of the hydrogen absorption amount of the starting alloy, were treated with an aqueous solution of NaOH having a specific gravity of 1.5 at 20°C for varying times in such a way as to obtain a mass saturation magnetization of 5 emu/g at 110°C. The thickness of the Ni-rich layers of the obtained powder was measured. Each alloy was used to prepare a battery according to the aforesaid process, and the discharge capacity of the battery was measured after it was charged at 0.1 ItA for 12 hours, then let alone at 5°C for 5 hours for adequate cooling and finally discharged to 0.8 V at 10 ItA. Here the discharge capacity was given in terms of the ratio to the discharge capacity at the fourth of four discharge operations, each comprising a 12-hour charge at 0.1 ItA and a discharge to 1 V at 0.2 ItA at the aforesaid formation process. Of the obtained alloy powder, the alloy powder that absorbed hydrogen in the amounts of 5%, 10%, 20%, 30% and 50% are called inventive alloys 1, 2, 3,

4 and 5, respectively, and the corresponding batteries prepared as described above inventive batteries 1, 2, 3, 4 and 5, respectively. A hydrogen storing alloy obtained as in inventive alloy 1 with the exception that the amount of hydrogen absorbed was 0% is called comparative alloy 1, and the corresponding battery comparative example 1.

Set out in Table 1 are the thickness of the Ni-rich layers formed on the surfaces of the hydrogen storing alloy powder and the results of discharge testing of the nickel-metal hydride batteries. The thicknesses of the Ni-rich layers shown in Table 1 were the measurements of the Ni-rich layers formed on the surfaces of the hydrogen storing alloy powder, and given by two significant figures in the median value of measurements at ten sites each. It is here noted that although the thicknesses of the Ni-rich layers along the cracks in the inventive alloy powder is not mentioned, they were found to be at most twice as large as those on the surfaces of the powder. In comparative example 1, there was no crack in the alloy powder, and no Ni-rich layer on the surface of the alloy either.

Table1

example	amount of hydrogen absorbed (%)	treating time (h)	Ni-rich layer thickness (nm)	discharge capacity at 1.0ItA (%)
comparative example1	0	2	250	4
example1	5	1.7	230	80
example2	10	1.6	220	82
example3	20	1.6	220	83
example4	30	1.4	200	88
example5	50	1.3	180	88

In inventive alloys 1 to 5, the quantity of mass saturation magnetization is set at the same 5 emu/g by changing the reaction time, because it would be reasonable to keep the magnetic material working as a reactive site in the same amount for comparison of the effects of the Ni-rich layers in the alloy. When the amount of hydrogen absorbed in each of inventive alloys 1 to 5 was 5% or greater as calculated on the gas phase basis of the alloy, it could be found that even with the same magnetic material content, the high-rate discharge capacity of each inventive battery at 5°C is much higher than that of comparative battery 1 having no Ni-rich layer in the alloy. As an alloy had hydrogen absorbed in an amount of 30% on the basis of its hydrogen absorption amount, its discharge capacity is far much more improved; the discharge capacity at 5°C and 10 ItA reaches nearly 90% of that at 0.2 ItA. With more than 30% absorption, however, the discharge capacity levels off probably due to the fact that growth of cracks in the alloy peaks at 30% and levels off there.

As long as the amount of hydrogen absorbed is up to 30%, the more, the better; the necessary treating time becomes shorter. This could be due to the facts that the Ni-rich layer formed in the alloy, as a whole, ensures the amount of the magnetic material even when that Ni-rich layer is thin, and that the alloy is at a base potential and so Co and Ni are at potentials at which they are difficult to dissolve.

In both the inventive and comparative examples, the thickness of the nickel-rich layer was measured under a transmission electron microscope, and the fact that the interior of the inventive alloy was etched was confirmed under an electron microscope and with a focusing ion beam device. An enlarged sectional photograph taken of inventive alloy 1 with the focusing ion beam device is attached hereto as Fig. 2. As can be seen from Fig. 2, a nickel-rich layer 11 (looking like a whitish band) is formed not only on a surface 13 of the hydrogen storing alloy but also on the surface of cracks 12 (looking like a black band) running down from the surface. This photograph, taken of the sample at an angle of 45° , has a longitudinal magnification $1/\sqrt{2}$ times as high as a transverse one. A vapor deposited platinum layer 14 is provided as an aid to observation.

Comparative Example 2

A hydrogen storing alloy was obtained as in inventive powder 1 with the exception that, of ions and hydroxides generated at the second step and composed mainly of rare earth components, the hydroxides were removed by filtration-under-pressure alone without ever carrying out any after-treatment. This alloy is called comparative powder 2, and the corresponding battery comparative 2. As a result of measuring the powder resistance of inventive alloy 1 and comparative alloy 2, the volume resistivity at a bulk density of 4.0 g/cm^3 was

25 mΩ · cm and 300 mΩ · cm, respectively. The discharge capacity of comparative battery 2 was 8% after it was charged at 0.1 ItA for 12 hours, then let alone at 5°C for 5 hours for adequate cooling, and finally discharged to 0.8 V at 10 ItA. A possible reason for this could be that a failure in full separation of the hydroxides of rare earths such as lanthanum causes some hydroxides to remain around the alloy powder, leading to conductivity drops and, hence, high-rate discharge capability drops.

10 Comparative Example 3

An alloy obtained by holding the alloy in a vacuum and drying it without ever carrying out any desorption of hydrogen by hydrogen peroxide generated heat upon contact with air, probably by reason of oxidization. This alloy was used to prepare a battery according to the foregoing process, called comparative battery 3. Comparative battery 3 was found to have a capacity of barely 25 mAh at the fourth cycle in the activation process. A possible reason for this could be that although hydrogen desorption is carried out in a vacuum, there are some hydrogen residues, which are oxidized upon atmospheric air to generate heat that then causes the alloy to be oxidized to a nearly inactivation level.

Alloys were prepared as in inventive alloy 1 with the exception that, at the second step, the aqueous solution of NaOH was regulated to densities of 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 and 1.5 g/cm³ at 20°C and a mass saturation

magnetization of 5 emu/g was obtained at 110°C. The treating times necessary for the obtained alloys and the content of magnetic nickel in the obtained alloys are set out in Table 2.

Table2

specific gravity of NaOH aqueous solution	how much time was needed to obtain the target mass saturation magnetization(h)	magnetic nickel content(mmol/g)
1.1	mass saturation magnetization of 2emu/g was obtained in 20 hours treatment	0.42
1.2	mass saturation magnetization of 2emu/g was obtained in 20 hours treatment	0.63
1.3	8.0	1.05
1.4	2.5	1.05
1.5	1.7	1.05

5

The rate of increases in the value of mass saturation magnetization and the magnetic nickel content has the same meanings as the treating rate, and as can be appreciated from Table 2, the surface treating rate is extremely down at a specific gravity of less than 1.3. This teaches that the specific gravity of the NaOH aqueous solution is preferably equal to or greater than 1.3 and equal to or less than 1.5 at which NaOH crystals do never precipitate at normal temperature.

Alloys were prepared as in inventive alloy 1 with the exception that, at the second step, the aqueous solution of NaOH was set at 90°C, 100°C, 110°C and 120°C, and the boiling point was selected in such a way as to obtain a mass saturation magnetization of 5 emu/g. The treating times necessary for the obtained alloys and the content of magnetic nickel in the obtained alloys are set

out in Table 3.

Table 3

temperature of the NaOH aqueous solution (°C)	how much time was needed to obtain the target mass saturation magnetization (h)	magnetic nickel content (mmol/g)
90	mass saturation magnetization of 3emu/g was obtained in 10 hours treatment	0.63
100	4.0	1.05
110	1.7	1.05
120	1.6	1.05
boiling point	0.5	1.05

As can be noted from Table 3, the treating rate is extremely down at a treating temperature of less than 100°C. This teaches that the temperature of the NaOH aqueous solution used for treatment is preferably equal to or higher than 100°C, and the treatment at the boiling point is more preferable because of remarkable increases in the treating rate. Application of pressure and selection of a higher boiling point may make much faster treatment feasible, but render the system far costly. Examples 6, 7, 8, 9, 10

In Table 4, there are shown the necessary treating times for alloys obtained as in inventive alloy 1 with the exception that the mass saturation magnetization (emu/g in unit) was controlled by the treating time to 1.0, 2.5, 4.0, 5.0, 8.0, 9.0 and 10.0. Of these alloys, alloys of 1.0, 2.5, 4.0, 5.0, 8.0 and 9.0 in mass saturation magnetization (emu/g in unit) are called inventive alloys 6, 7, 8, 1, 9 and 10, and the corresponding batteries inventive batteries 6, 7, 8, 1, 9 and 10. Untreated alloys of 0.25 and 10.0 in mass saturation magnetization

are referred to as comparative alloys 4 and 5, and the corresponding batteries as comparative batteries 4 and 5. The aforesaid method was used to measure these alloys for the thickness of the Ni-rich layer and the magnetic nickel content.

Each of those alloys was formed into a negative electrode according to the method for inventive battery 1, thereby obtaining a negative electrode-testing electrode of 32.5 mm×30 mm. One such negative electrode-testing electrode was sandwiched between two positive electrode plates, each prepared for activation inventive battery 1 and sized to 34 mm×34 mm, together with the aforesaid separators and a 10-mm thick acrylic resin plate, thereby obtaining an element. The aforesaid electrolyte was poured in a battery casing with the element encased in it to obtain an open type battery. A cycle involving a 16-hour charge at 25°C and 0.1 ItA and a discharge to -0.6 V relative to a Hg/HgO reference electrode at 0.2 ItA was applied to the obtained battery five times to find the discharge capacity at the fifth cycle, i.e., the capacity of the negative electrode plate. The discharge capacity of each battery was found after it was charged at 0.1 ItA for 12 hours, then let alone at 5°C for 5 hours for adequate cooling, and finally discharged to 0.8 V at 7 ItA and 10 ItA. Further, a cycle involving a charge to ΔV 5mV at 25°C and 2 ItA, a 10-minute break, a discharge to 1.0 V at 2 ItA and a 10-minute break was repeated to find the

number of cycles at which a discharge capacity of 80% was reached. As in Table 1, the thicknesses of the Ni-rich layers shown in Table 4 are the measurements of the Ni-rich layers formed on the surfaces of the hydrogen storing alloy powder, and given by two significant figures in the median value of measurements at ten sites each. It is also noted that although the thicknesses of the Ni-rich layers along the cracks in the inventive alloy powder is not mentioned, they were found to be at most twice as large as those on the surfaces of the powder.

Table4

example	treating time(h)	mass saturation magnetization (emu/g)	Ni-rich layer thickness (nm)	magnetic nickel content (mmol/g)	discharge capacity of the negative electrode(mAh)	discharge capacity at 7ItA(%)	discharge capacity at 10ItA(%)	number of cycles
comparative example4	0.0	0.25	0	0.11	292	6	4	500
example6	0.5	1.0	50	0.21	300	10	4	610
example7	1.0	2.5	150	0.53	297	78	10	680
example8	1.3	4.0	170	0.84	295	82	76	750
example1	1.7	5.0	200	1.05	290	83	80	800
example9	6.0	8.0	320	1.68	270	85	83	740
example10	10.0	9.0	400	1.89	260	88	88	600
comparative example5	12.0	10.0	450	2.10	200	72	60	110

Inventive battery 6 having a treating time of 0.5 hour and a Ni-rich layer thickness of 50 nm is found to have a mass saturation magnetization of less than 2.5 emu/g and a magnetic nickel content of less than 0.5 mmol/g. Thus, although inventive battery 6 is a little more improved in high-rate discharge than comparative battery 4 as can be noted from a discharge capacity of 10% at 5°C and 7 ItA, yet its cycle life performance is much more improved. A possible reason for this could be that although the alloy activity is not as high as high-efficient discharge is much more improved, there is an

alloy surface corrosion accelerated by the treatment,
which prevents growth of alloy corrosion in the battery.

Inventive battery 7 having a mass saturation
magnetization of 2.5 emu/g and a magnetic nickel content
5 of 0.53 mmol/g is much more improved in terms of high-rate
discharge capability at 5°C and 7 ItA, although a
discharge capacity of barely about 10% is obtained at 5°C
and 10 ItA. At a mass saturation magnetization of 4.0
emu/g or greater and a Ni-rich layer thickness of 170 nm
10 or greater, high-rate discharge capability is much more
improved at both 10 ItA and 7 ItA. Consequently, it is
understood that the mass saturation magnetization and the
magnetic nickel content are preferably 2.5 emu/g or
greater and 0.5 mmol/g or greater, and more preferably 4.0
15 emu/g or greater and 170 nm or greater, respectively.
With comparative alloy 5 having a mass saturation
magnetization of 10.0 emu/g exceeding 9.0 emu/g and a
magnetic nickel content of 2.10 mmol/g exceeding 1.9
mmol/g and a treating time of 12 hours exceeding 10 hours,
20 a Ni-rich layer thickness becomes 450 nm exceeding 400 nm,
and the amount of hydrogen absorbed becomes extremely
small, resulting in decreases in high-rate discharge
capability and cycle life performance.

A possible reason for this could be that although
25 the activation of the alloy has proceeded, there is too
much destruction of the composition of the alloy to be
capable of absorbing hydrogen, which in turn causes the

capacity of the alloy to drop with the result that both high-rate discharge capacity and cycle life performance become worse.

As a result, it is understood that for improvements in both high-rate discharge capability and cycle life, it is effective to adjust the thickness of the Ni-rich layer formed on the surface of the alloy to 50 nm to 400 nm, and especially for improvements in high-rate discharge capability, it is preferable to have a Ni-rich layer thickness of 170 to 400 nm. Besides, the treating time is preferably 0.5 hour to 10 hours.

Examples 11, 12, 13

Alloy powder obtained as in Example 1, with the exception that 5% of yttrium were added to the Mm (Misch-metal) composition of a hydrogen storing alloy, is referred to as inventive alloy 11; alloy powder obtained as in Example 1, with the exception that 5% of ytterbium was added to the Mm composition, as inventive alloy 12; and alloy powder obtained as in Example 1, with the exception that 5% of erbium was added to the Mm composition, as inventive alloy 13. Batteries prepared using three such alloys are referred to as inventive batteries 11, 12 and 13. The results are set out in Table 5.

Table 5

example	treating time (h)	discharge capacity of the negative electrode (mAh)	discharge capacity at 10ItA (%)	number of cycles
example 1	0	290	80	800
example 11	5	286	85	1030
example 12	10	286	81	900
example 13	20	285	82	920

When conventional preparation processes are applied to alloys having yttrium, ytterbium, and erbium added into their compositions, it is impossible to obtain batteries having improved high-rate discharge capability because of slow activation. With the application of the inventive preparation process, however, more than 80% of the discharge capacity at the fourth discharge in the step wherein operation involving a 12-hour charge at 0.1 ItA and a discharge down to 1 V at 0.2 ItA was repeated four times could be achieved in the aforesaid formation step with a 10 ItA high-rate discharge at 5°C. The corrosion resistance of the alloy is represented by the necessary treating time, indicating that, in Examples 11, 12 and 13, cycle life is much more improved by improvements in the corrosion resistance of the alloy. Especially in Example 11 with the addition of yttrium, cycle life performance of as high as 1,030 cycles was obtained.

When there was an alkalinity of pH 9 or higher at the fourth step of desorption of hydrogen out of the alloy, no desorption of hydrogen took place even at a temperature elevated to 80°C, and at a temperature of lower than 80°C, no desorption of hydrogen occurred even at pH 9 or less, either. At the fifth step of partial oxidization of the alloy by air, no sufficient oxidization took place at 60°C or lower, or else a few hours were taken to dry the alloy. At a temperature of 90°C or higher, the partial oxidization proceeded too much, leading to an alloy

activity drop and giving rise to a phenomenon incapable of high-rate discharge.

When, in Example 1, the positive electrode active material particles were not oxidized (Ni and Co contained
5 in the positive electrode active material particles had an average oxidation number of 2.0), the number of cycles became smaller than in Example 1 shown in Table 4.

Although no detailed reasons are given, it was found that as Ni and Co had an average oxidation number of 2.04 to
10 2.4, it was effective for reductions in the amount of formation discharge reserve and, hence, improvements in discharge capacity and cycle performance.

It is appreciated that the invention is in no sense limited to the starting materials for the active materials,
15 preparation process, positive electrode, negative electrode, electrolyte, separator and battery configuration described in the examples.

POSSIBLE APPLICATIONS TO THE INDUSTRY

20 The battery of the invention is typically usable as power sources for electric-powered equipments requiring high-current discharge, inclusive of electric cars and electric-powered tools.

WHAT WE CLAIM IS:

1. A sealed type nickel-metal hydride battery, comprising a positive electrode comprising an active material composed mainly of nickel hydroxide, a negative
5 electrode comprising a hydrogen storing alloy powder composed mainly of rare earth elements, nickel and transition metal elements that absorb and desorb hydrogen, and an electrolyte composed mainly of an aqueous solution of an alkaline metal hydroxide, wherein:
10 a layer that contains more nickel than does a matrix component and has a thickness of 50 nm to 400 nm inclusive is located on a surface of said hydrogen storing alloy powder, and layers that contain more nickel than does a matrix component are located on a surface of cracks that
15 open at the surface of said hydrogen storing alloy powder.
2. The sealed type nickel-metal hydride battery according to claim 1, wherein said hydrogen storing alloy powder has a mass saturation magnetization of 2.5 to 9 emu/g.
- 20 3. The sealed type nickel-metal hydride battery according to claim 1, wherein said hydrogen storing alloy powder contains magnetic nickel in an amount of 0.5 to 1.9 mmol per gram.
4. The sealed type nickel-metal hydride battery
25 according to claim 2, wherein said hydrogen storing alloy powder contains magnetic nickel in an amount of 0.5 to 1.9 mmol per one gram.
5. The sealed type nickel-metal hydride battery

according to any one of claims 1 to 4, wherein the cracks
in said hydrogen storing alloy powder is formed by
absorption of hydrogen in the alloy powder, and the
hydrogen storing alloy powder with the cracks formed
5 therein is treated with an alkaline aqueous solution,
whereby the layer that contains more nickel than does the
matrix component is formed.

6. The sealed type nickel-metal hydride battery
according to any one of claims 1 to 4, wherein said
10 hydrogen storing alloy further contains one or two or more
metals selected from the group consisting of erbium,
yttrium, and ytterbium.

7. The sealed type nickel-metal hydride battery
according to claim 5, wherein said hydrogen storing alloy
15 further contains one or two or more metals selected from
the group consisting of erbium, yttrium, and ytterbium.

8. A process for preparing a sealed type nickel-
metal hydride battery as recited in any one of claims 1 to
4, comprising:

20 a first step of absorbing hydrogen in said hydrogen
storing alloy powder composed mainly of rare earth
elements, nickel and transition metal elements, thereby to
form cracks therein,

a second step of treating the surface of the alloy
25 powder and portions of the cracks that open at the surface
of the alloy powder with an alkaline aqueous solution,

a third step of removing ions and hydroxides
generated by treatment at the second step and composed

mainly of the rare earth elements,

a fourth step of desorbing hydrogen out of the alloy powder, and

a fifth step of partially oxidizing the alloy powder
5 by air.

9. A process for preparing a sealed type nickel-metal hydride battery as recited in claim 6, comprising:

a first step of absorbing hydrogen in said hydrogen storing alloy powder composed mainly of rare earth
10 elements, nickel and transition metal elements, thereby to form cracks therein,

a second step of treating the surface of the alloy powder and portions of the cracks that open at the surface of the alloy powder with an alkaline aqueous solution,

15 a third step of removing ions and hydroxides generated by treatment at the second step and composed mainly of the rare earth elements,

a fourth step of desorbing hydrogen out of the alloy powder, and

20 a fifth step of partially oxidizing the alloy powder by air.

10. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to claim 8, wherein said cracks are formed by absorbing hydrogen in the said
25 hydrogen storing alloy powder in an amount of 5% or more of an hydrogen absorption amount of the alloy powder.

11. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to claim 9, wherein said

cracks are formed by absorbing hydrogen in the said hydrogen storing alloy powder in an amount of 5% or more of an hydrogen absorption amount of the alloy powder.

12. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to claim 8, wherein said alkaline aqueous solution is an aqueous solution of sodium hydroxide having a specific gravity of 1.3 to 1.5 at 20°C, and the treatment at the second step is carried out at a temperature of 100°C to a boiling point of said aqueous solution for 30 minutes to 10 hours.

13. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to any one of claims 9 to 11, wherein said alkaline aqueous solution is an aqueous solution of sodium hydroxide having a specific gravity of 1.3 to 1.5 at 20°C, and the treatment at the second step is carried out at a temperature of 100°C to a boiling point of said aqueous solution for 30 minutes to 10 hours.

14. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to claim 8, wherein at the step of removing the ions and hydroxides generated by the treatment at the second step and composed mainly of the rare earth elements, the hydroxide is dissolved and ionized using an acid, whereby the ions composed mainly of the rare earth elements are separated from the hydrogen storing alloy powder by means of filtration.

15. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to any one of claims 9 to 12,

wherein at the step of removing the ions and hydroxides generated by the treatment at the second step and composed mainly of the rare earth elements, the hydroxides are dissolved and ionized using an acid, whereby the ions
5 composed mainly of the rare earth elements are separated from the hydrogen storing alloy powder by means of filtration.

16. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to claim 8, wherein at the
10 step of desorbing hydrogen out of said alloy powder, hydrogen is desorbed out of the alloy powder by treating with warm water having a temperature of 80°C or higher and a pH of 9 or less, and hydrogen peroxide solution is added as an oxidizing agent to the alloy powder at 45°C or lower.

15 17. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to any one of claims 9, 10, 11, 12 and 14, wherein at the step of desorbing hydrogen out of said alloy powder, hydrogen is desorbed out of the alloy powder by treating with warm water having a
20 temperature of 80°C or higher and a pH of 9 or less, and hydrogen peroxide solution is added as an oxidizing agent to the alloy powder at 45°C or lower.

18. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to claim 8, wherein at the
25 step of partially oxidizing said alloy powder by air, the alloy powder is partially oxidized by air having a temperature of 60 to 90°C.

19. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to any one of claims 9, 10, 11, 12, 14 and 16, wherein at the step of partially oxidizing said alloy powder by air, the alloy powder is partially oxidized by air having a temperature of 60 to 90°C.

20. A process of preparing a sealed type nickel-metal hydride battery as recited in any one of claims 1 to 4, wherein the battery is prepared using a positive electrode in which the transition metal elements contained in said active material composed mainly of nickel hydroxide has an average oxidation number of 2.03 to 2.4.

21. A process of preparing a sealed type nickel-metal hydride battery as recited in claim 6, wherein the battery is prepared using a positive electrode in which the transition metal elements contained in said active material composed mainly of nickel hydroxide has an average oxidation number of 2.03 to 2.4.

22. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to claim 20, wherein said active material composed mainly of nickel hydroxide is chemically oxidized with an oxidizing agent or electrochemically oxidized by electrolysis.

23. The sealed type nickel-metal hydride battery preparation process according to claim 21, wherein said active material composed mainly of nickel hydroxide is chemically oxidized with an oxidizing agent or electro-

chemically oxidized by electrolysis.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

One problem with a sealed type nickel-metal hydride battery is that the high-rate discharge capability is inferior to that of a nickel-cadmium storage battery, because of a slow transfer rate of charges to the surface of a hydrogen storing alloy that is a negative electrode. Another problem is that the use of an alloy having excellent life characteristics takes much time for initial activation of battery characteristics.

10 The invention provides a solution to the aforesaid problems by the provision of a sealed type nickel-metal hydride battery (1) improved in high-rate discharge capability and charge-discharge cycle characteristics. To this end, the invention is characterized by locating a 50
15 nm to 400 nm thick nickel-rich layer (11) on the surface of a hydrogen storing alloy powder, and locating the nickel-rich layer (11) as well on the surface of cracks (12) that open at the surface of alloy, and more preferably setting the mass saturation magnetization of
20 the alloy powder at 2.5 to 9 emu/g and the content of magnetic nickel at 0.5 to 1.9 mmol per gram of the hydrogen storing alloy powder. A succession of hydrogen absorption step, alkali treatment step, product removal step, hydrogen desorption step and partial oxidization
25 step by air are applied to the hydrogen storing alloy powder to obtain alloy powder, which is then used to obtain a battery having the aforesaid features. The invention is effectively applied to corrosion-resistant

hydrogen storing alloys containing Er, Y and Yb.

FIG. 1

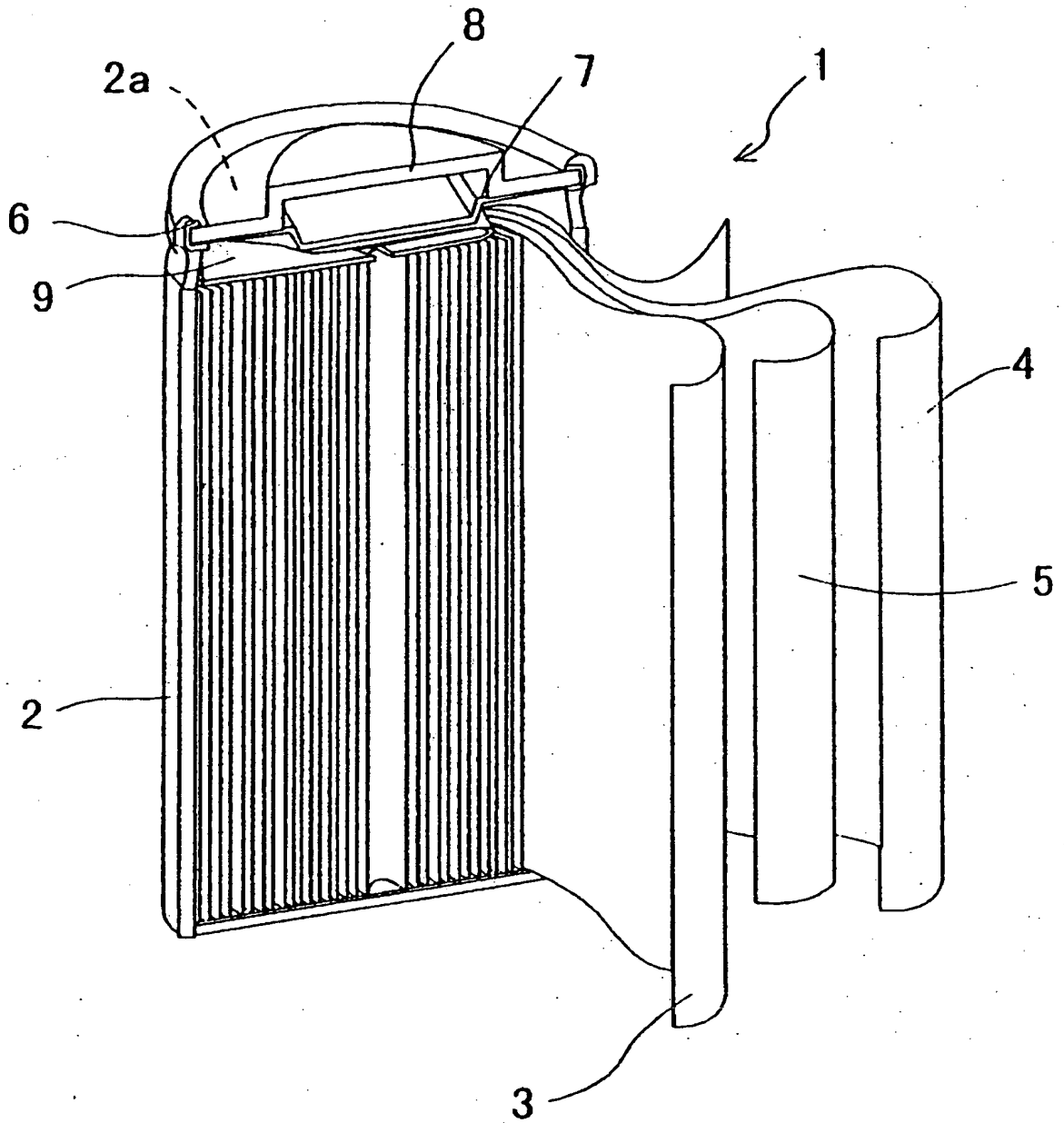


FIG. 2

